Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

157. BAND, 4. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 7. AUGUST 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 157 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 4

Originalabhandlungen — Seite

Doerffel, K., Fehlerrechnung in der analytischen Chemie. II. Die systematischen Fehler 241

Willgallis, A., Beitrag zur flammenphotometrischen Alkalianalyse von Gesteinen. Mit 2 Textabbildungen 249

Bapat, M. G., and **B. Sharma,** Application of Amperometric Dead Stop End Point to Iodate Procedures in Presence of Mercuric Mercury 258

Bapat, M. G., and **B. Sharma,** Iodometric Determination of Potassium Permanganate by Arsenious Oxide Following Iodide Reduction in Presence of Borax-Boric Acid Buffer and Barium Chloride 261

Joshi, M. K., Electrometric End Points in the Oxidation of Thiocyanate by Permanganate. Determination of Cerium 264

Vietti-Michelina, M., Trennung der α-, β- und γ-Dinitrophenole durch Papierelektrophorese 266

Vietti-Michelina, M., Trennung des *m*- und *p*-Nitrophenols durch Papierelektrophorese 267

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part VI 268

Békésy, N., Über das Füllen von Adsorptionsröhren. Mit 4 Textabbildungen 272

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Analytische Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg [z. Zt. Halle (Saale), Neuwerk 7]
(Institutsdirektor: Professor Dr. R. Geyer)

Fehlerrechnung in der analytischen Chemie

II. Die systematischen Fehler*

Von
Klaus Doerffel

(Eingegangen am 16. Mai 1957)

Die meisten Analysenfehler tragen systematischen Charakter und sind verfahrensbedingt. Eine Beurteilung von Analysen auf Grund der Streuung der Ergebnisse (gegebenenfalls auf statistischen Wege ermittelt) hat daher nur eine bedingte Aussagekraft. Es ist vielmehr notwendig, sich über einen möglicherweise aufgetretenen systematischen Fehler Klarheit zu verschaffen.

Die Versuche zu derartigen kritischen Betrachtungen der Analysen sind zwar zahlreich, jedoch meist in der praktischen Anwendung nicht recht befriedigend. Die Beurteilung von Analysenwerten durch Diskussion von Fehlermöglichkeiten ohne mathematische Auswertung[1,2,9,13] liefert wenig exakte und nur sehr begrenzt gültige Resultate. Der Nachweis systematischer Fehler mit Hilfe der Statistik[3,11,12,14,15,16] ist bisher auf Proben bekannten Gehaltes beschränkt.

Ein Verfahren, bei dem die Genauigkeitskontrolle an den Analysen selbst durchgeführt werden kann, soll im folgenden beschrieben werden. Seine Anwendbarkeit ist an folgende Voraussetzungen geknüpft:

1. Die gemessene Größe (z. B. Milligramme Auswaage oder Milliliter Maßflüssigkeit) wird auf eine bekannte Einwaage bezogen.

2. Zwischen der gemessenen Größe oder einem daraus abgeleiteten Wert (z. B. Milligramme Metall) und der Einwaage besteht Proportionalität, also

$$y = k \cdot x$$

y = Meßgröße usw.
x = Einwaage.

3. Das zu bestimmende Element läßt sich der Analyse in genau bekannter Menge zusetzen.

Nach Youden[15,16] kommen bei der chemischen Analyse folgende beiden Möglichkeiten systematischer Fehler in Betracht:

* I. Mitteilung: diese Z. **157**, 195 (1957).

a) Die Meßwerte (z. B. Auswaagen) fallen um einen gleichbleibenden additiven Betrag zu hoch oder zu tief aus (konstanter Fehler $\bar{\varepsilon}$, im Idealfalle ist $\bar{\varepsilon} = 0$).

b) Die Meßwerte fallen um einen vom jeweiligen Gehalt abhängigen Betrag zu hoch oder zu tief aus (veränderlicher Fehler $\bar{\alpha}$, im Idealfalle ist $\bar{\alpha} = 1{,}000$).

Beide Fehlerarten sind als statistische Größen aufzufassen, sie können sich als Plus- oder als Minusfehler bemerkbar machen.

1. Der konstante Fehler $\bar{\varepsilon}$

Sind e_1 und e_2 die beiden zu einer Doppelbestimmung gehörenden Einwaagen und x_1 und x_2 die erhaltenen Meßwerte (Milligramme Niederschlag, Milliliter Maßflüssigkeit, Milligramme Metall usw.), so gilt nach Voraussetzung 1

$$\frac{x_1}{e_1} = \frac{x_2}{e_2} \,. \tag{1}$$

Tritt ein konstanter Fehler auf, so wird

$$x' = x \pm \varepsilon \,.$$

$x' =$ fehlerbehafteter Meßwert.

Gl. (1) geht damit über in

$$\frac{x'_1 \mp \varepsilon}{e_1} = \frac{x'_2 \mp \varepsilon}{e_2} \,. \tag{1a}$$

Aus dieser Beziehung kann man — falls $e_1 \neq e_2$ — den konstanten Fehler ε nach Größe und Vorzeichen berechnen. Es ist

$$\varepsilon = \frac{x'_2 e_1 - x'_1 e_2}{e_1 - e_2} \,. \tag{2}$$

Bei gravimetrischen Verfahren wird man für x am besten die Auswaagen einsetzen, bei volumetrischen Verfahren die Verbrauche an Maßlösungen, bei physikalischen Methoden (Photometrie usw.) die „gefundene" Menge an Metall (in Milligrammen). Man erhält ε aus Gl. (2) in der gleichen Maßeinheit wie x. Hat das Verhältnis e_1/e_2 in einer Analysenserie einen festen Wert (z. B. durch Aliquotieren), so läßt sich Gl. (2) in folgender Form sehr viel einfacher auswerten:

$$\varepsilon = \frac{x'_2 - \frac{e_2}{e_1} x'_1}{1 - \frac{e_2}{e_1}} \,. \tag{2a}$$

Aus Gl. 1a folgt, daß sich ε um so leichter nachweisen läßt, je mehr das Verhältnis e_1/e_2 von Eins verschieden ist. Aus praktischen Gründen (Niederschlagsmenge usw.) wird man jedoch für e_1 nicht mehr als das Doppelte von e_2 wählen.

Den für die gesamte Analysenserie gültigen konstanten Fehler erhält man durch Mitteln der einzelnen, aus Gl. (2) berechneten ε-Werte. Etwa

auftretende „Ausreißer", die man nach den Regeln der Statistik nachweist[6, 7], bleiben bei der Mittelbildung unberücksichtigt. Man berechnet nun die Standardabweichung s:

$$s_\varepsilon = \sqrt{\frac{\Sigma(\bar{\varepsilon} - \varepsilon)^2}{n-1}}$$

n = Anzahl der berechneten ε-Werte,

bildet das Verhältnis

$$t_e = \frac{\bar{\varepsilon}}{s_\varepsilon}\sqrt{n} \tag{3}$$

und prüft dann mit Hilfe der t-Verteilung bei n—1 Freiheitsgraden, ob der für die Serie berechnete Wert $\bar{\varepsilon}$ in den Streubereich des Verfahrens fällt oder nicht (siehe dazu[8]). Dafür entnimmt man der folgenden Tab. 1 den entsprechenden Wert t je nach der Zahl der Freiheitsgrade und der gewünschten statistischen Sicherheit (im allgemeinen wird eine Sicherheit von 95% ausreichend sein) und vergleicht diesen mit dem berechneten t_e. Die Verschiedenheit zwischen dem gefundenen $\bar{\varepsilon}$ und $\bar{\varepsilon} = 0$ (Idealfall) und damit der systematische Charakter von $\bar{\varepsilon}$ ist sicher dann nachgewiesen, wenn $t_e > t$ ist.

Tabelle 1. *Grenzwerte von t (entnommen[16])*

Freiheitsgrade	Statistische Sicherheit von 95%	99%	Freiheitsgrade	Statistische Sicherheit von 95%	90%
2	4,303	9,925	10	2,228	3,169
3	3,182	5,841	15	2,131	2,947
4	2,776	4,601	20	2,086	2,845
5	2,571	4,032	30	2,042	2,750
6	2,447	3,707	60	2,000	2,660
8	2,306	3,355	120	1,980	2,617

Es ist nun noch zu prüfen, wie weit die Berechnung von ε aus Gl. (2) durch einen veränderlichen Fehler gestört wird. Je nach der Reihenfolge, in der beide Fehler aufgetreten sind, hat man folgende beiden Fälle zu unterscheiden:

1. Der veränderliche Fehler α entsteht vor dem konstanten Fehler ε. Dann ist

$$x'' = x' + \varepsilon = \alpha x + \varepsilon \ ,$$

daraus folgt

$$x = \frac{x'' - \varepsilon}{\alpha}$$

und nach Gleichung (1) erhält man dann

$$\frac{x_1'' - \varepsilon}{\alpha e_1} = \frac{x_2'' - \varepsilon}{\alpha e_2} \ . \tag{1b}$$

Der veränderliche Fehler beeinflußt also in diesem Falle die Berechnung von ε aus Gl. (2) nicht.

2. Der veränderliche Fehler entsteht nach dem konstanten Fehler. Man erhält in diesem Falle aus Gl. (2) statt ε den Wert $\alpha\varepsilon$. Das ist jedoch zu vernachlässigen, falls $\bar{\varepsilon} \ll x$ und $\bar{\alpha} \approx 1$ sind, was üblicherweise erfüllt sein dürfte.

2. Der veränderliche Fehler $\bar{\alpha}$

Zum Nachweis des veränderlichen Fehlers benötigt man für jede Probe zwei Analysen mit genau gleicher Einwaage. (Über die zweckmäßige Arbeitstechnik siehe Abschnitt 3.) Der einen Analyse setzt man vor dem Analysengang einen genau bekannten Betrag des zu bestimmenden Elementes zu. Bezeichnet man diesen Eichzusatz mit z, so wird bei $e_2 = e_3$

$$x'_2 = \alpha x$$
$$x'_3 = \alpha (x + z) .$$

Durch Eliminieren des unbekannten x und Auflösen nach α erhält man

$$\alpha = \frac{x'_3 - x'_2}{z} . \tag{4}$$

Aus Gl. 4 folgt, daß α um so genauer zu bestimmen ist, je größer der Eichzusatz z wird. Aus praktischen Gründen wird man z jedoch so wählen, daß $x'_3 \approx 2\, x'_2$ wird. Es ist zu beachten, daß bei Gl. (4) im Zähler und Nenner nur gleichartige Größen (Gewichts- *oder* Volumenmaße) stehen dürfen.

Den für die gesamte Analysenserie gültigen veränderlichen Fehler $\bar{\alpha}$ erhält man durch Mitteln der einzelnen aus Gl. (4) berechneten α-Werte. Man bestimmt die Standardabweichung s_α, bildet das Verhältnis

$$t_\alpha = \frac{|1 - \bar{\alpha}|}{s_\alpha} \sqrt{n} \tag{5}$$

und prüft mit Hilfe der t-Verteilung (Tab. 1, S. 243) bei n—1 Freiheitsgraden, ob $t_\alpha > t$. Ist dies der Fall, so ist $\bar{\alpha}$ statistisch gesichert von 1 verschieden, sein systematischer Charakter ist damit nachgewiesen.

Treten veränderlicher und konstanter Fehler gemeinsam auf, so müssen nach der Reihenfolge ihres Entstehens folgende zwei Fälle betrachtet werden:

1. Der konstante Fehler entsteht vor dem veränderlichen Fehler. Es ist dann

$$x''_2 = (x + \varepsilon)' = \alpha (x + \varepsilon)$$
$$x''_3 = (x + z + \varepsilon)' = \alpha (x + z + \varepsilon)$$
$$x''_3 - x''_2 = \alpha (x + z) - \alpha x .$$

Der konstante Fehler stört also die Berechnung von α aus Gl. (4) in diesem Falle nicht.

2. Der konstante Fehler entsteht nach dem veränderlichen Fehler. In gleicher Weise wie bei 1. läßt sich zeigen, daß der konstante Fehler auch in diesem Falle die Berechnung von α aus Gl. (4) nicht beeinflußt.

3. Gestaltung von Analysenverfahren, Anwendungsmöglichkeiten und -grenzen der Rechnung

Das im Voranstehenden beschriebene Verfahren benötigt zur Bestimmung eines konstanten und eines veränderlichen Fehlers für jede Probe eine Bestimmung und zwei Kontrollbestimmungen. Dabei soll der einen Kontrollbestimmung eine etwa doppelt so große Einwaage zugrunde gelegt werden wie der Bestimmung, während die andere Kontrollbestimmung die gleiche Einwaage wie die Bestimmung besitzen muß.

Tabelle 2

Vorlage ml 0,01%ige Cu-Lösung	gefunden mg Cu	ε mg Cu	α
5,00	0,565		
10,00	1,038	0,09	0,985
15,00	1,550		
8,00	0,838		
16,00	1,622	0,05	1,012
18,00	1,850		
12,00	1,238		
24,00	2,438	0,03	1,002
22,00	2,240		
20,00	2,078		
40,00	4,062	0,08	0,970
30,00	3,048		
24,00	2,438		
45,00	4,546	0,03	1,040
34,00	3,478		
	Mittel:	$\bar{\varepsilon} = 0{,}06$	$\bar{\alpha} = 1{,}002$
		$s_\varepsilon = 0{,}026$	$s_\alpha = 0{,}03$

$$t_\varepsilon = \frac{0{,}06\sqrt{5}}{0{,}028} = 4{,}75$$

$$t_\alpha = \frac{(|1 - 1{,}002|)\sqrt{5}}{0{,}027} = 0{,}17$$

$t_{95} = 2{,}776$ (mit 4 Freiheitsgraden).

Der errechnete konstante Fehler stimmt mit dem vorgegebenen Betrag überein. Er liegt außerhalb der Fehlergrenze des Meßverfahrens, da $t_\varepsilon > t_{95}$. Der berechnete veränderliche Fehler ist jedoch zufälliger Natur ($t_\alpha < t_{95}$).

Diese Forderungen lassen sich am einfachsten erfüllen, wenn man für jede Probe zwei etwa gleichgroße Einwaagen benutzt, deren Größe sich nach dem Gehalt an dem zu bestimmenden Stoff und der Meßgröße (z. B. Auswaage $\approx$ 200 mg, Verbrauch an Maßflüssigkeit $\approx$ 30 ml) richtet. Die eine Einwaage unterwirft man direkt dem Analysengang, die andere füllt man im Meßkolben auf 250 ml auf und pipettiert davon zweimal 100 ml ab. Man erhält damit die beiden gleichgroßen Einwaagen zum Nachweis

von α (e_2 und e_3). Zu e_3 setzt man dann die Eichlösungen zu. Man kann natürlich auch von nur einer entsprechend großen Einwaage ausgehen und diese dann volumetrisch im Verhältnis 2:1:1 teilen.

Tabelle 3

Vorlage 0,1 n AsO_3^{3-}-Lösung	Verbrauch ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung	ε ml $KBrO_3$-Lösung	α
8,00	7,92		
15,00	14,85	0	0,990
18,00	17,82		
12,00	11,88		
25,00	24,75	0	0,986
22,00	21,74		
16,00	15,84		
30,00	29,70	0	0,990
26,00	25,74		
20,00	19,80		
40,00	39,55	+0,05	0,990
30,00	29,70		
24,00	23,76		
45,00	44,50	+0,10	0,990
34,00	33,66		
	Mittelwerte	$\bar{\varepsilon} = 0{,}03$	$\bar{\alpha} = 0{,}989$
	Standardabweichung	$s_\varepsilon = 0{,}045$	$s_\alpha = 0{,}0045$

$$t_\varepsilon = \frac{0{,}03\sqrt{5}}{0{,}045} = 1{,}49$$

$$t_\alpha = \frac{(|1 - 0{,}989|)\sqrt{5}}{0{,}0045} = 5{,}44$$

$t_{95} = 2{,}776$ (mit 4 Freiheitsgraden).

Der errechnete veränderliche Fehler stimmt mit dem vorgegebenen Betrag überein, er liegt statistisch gesichert außerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens ($t_\alpha > t_{95}$). Der errechnete konstante Fehler liegt dagegen innerhalb der Streuung der angewandten Meßmethodik ($t_\varepsilon < t_{95}$), er ist somit als zufälliger Fehler anzusehen.

Bei größeren Analysenserien kann man den Nachweis von ε und von α auf verschiedene Proben verteilen. Man wird dann bei der einen Hälfte der Proben die Einwaagen ungleich groß gestalten zum Nachweis von ε und bei der anderen gleichgroße Einwaagen verwenden und zu einer von ihnen den Eichzusatz z zusetzen (Nachweis von α). Auf diese Weise kann man die Analysen ohne besonderen Arbeitsaufwand kontrollieren.

Das Rechenverfahren ist anwendbar auf chemische und physikalisch-chemische Analysenmethoden, die nach dem Prinzip Einwägen-Lösen-Messen aufgebaut sind. Günstig ist es, wenn die Proben ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Die einzelnen Analysen sollen in möglichst willkürlicher Reihenfolge, aber unter genau gleichen Bedingungen durch-

geführt werden. Bei Analysengängen, in denen störende Bestandteile durch Fällung abgetrennt werden, kann die Rechnung versagen, wenn der Niederschlag zum „Mitreißen" des zu bestimmenden Elementes neigt. (Diese Unsicherheit des Fehlernachweises ist besonders groß bei Proben mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung.) Andere Trennoperationen (z. B. Komplexbildung, Redoxreaktionen, Verflüchtigung, Ionenaustausch, Extraktion, Fällen des zu bestimmenden Elementes usw.) dürften die Rechnung nicht beeinflussen. Die Anwendung der Rechnung auf physikalische Analysenmethoden (z. B. Emissionsspektralanalyse) kann auf Schwierigkeiten stoßen, da hier die auf S. 241 gegebenen Voraussetzungen oftmals nicht erfüllt sind.

Tabelle 4

Vorlage ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung	Verbrauch ml 0,1 n NH_4SCN-Lösung	ε ml 0,1 n NH_4SCN-Lösung	α
8,00	7,79		
15,00	14,72	—0,13	0,993
18,00	17,22		
12,00	11,75	—0,08	
25,00	24,57		0,993
22,00	21,68		
16,00	15,71		
30,00	29,52	—0,07	0,993
26,00	25,61		
20,00	19,67		
40,00	39,43	—0,09	0,983
30,00	29,50		
	Mittelwerte	$\bar{\varepsilon} = -0{,}09$	$\bar{\alpha} = 0{,}991$
	Standardabweichung	$s_\varepsilon = 0{,}026$	$s_\alpha = 0{,}005$

$$t_\varepsilon = \frac{0{,}09\sqrt{4}}{0{,}026} = 6{,}95$$

$$t_\alpha = \frac{(\,|\,1 - 0{,}991\,|\,)\sqrt{4}}{0{,}005} = 3{,}62$$

$t_{95} = 3{,}182$ (mit 3 Freiheitsgraden).

Die beiden errechneten Fehler stimmen mit den vorgegebenen Beträgen überein. Ihr systematischer Charakter ist in beiden Fällen statistisch gesichert.

4. Beispiele

a) Es ist nur der konstante Fehler vorhanden: Bei einer Reihe photometrischer Kupferbestimmungen (Cu als $[Cu(NH_3)_4]SO_4$) wurden die Meßwerte der Tab. 2 (S. 245) gefunden. Als künstlichen konstanten Fehler hatten wir jeder Bestimmung 0,05 mg Cu zugesetzt. Das Verhältnis von e_1/e_2 [Gl. (2)] betrug etwa 1/2, der Eichzusatz war $z = 1$ mg Cu. Die Einzelwerte für ε wurden aus dem ersten und zweiten Meßwert, die Einzelwerte für α aus dem ersten und dritten Meßwert berechnet.

b) Es tritt nur der veränderliche Fehler auf: Bei der Titration von arseniger Säure mit Kaliumbromat erzeugten wir einen künstlichen veränderlichen Fehler,

indem wir mit einem um 1% zu tiefen Korrekturfaktor ($f = 0{,}9900$ statt 1,0000) arbeiteten. Das Verhältnis von e_1 zu e_2 betrug wieder etwa 1/2, der Eichzusatz belief sich auf 10 ml 0,1 n arsenige Säure. Wir erhielten die in Tab. 3 angegebenen Meßwerte (S. 246).

c) Es treten beide Fehlerarten nebeneinander auf. Bei einer Reihe von Silbertitrationen nach Volhard setzten wir als künstlichen konstanten Fehler jeder Probe 1 ml einer 0,01 n NH_4SCN-Lösung zu und arbeiteten außerdem mit einem Korrekturfaktor von $f = 0{,}9900$ (statt 1,0000). Die Versuchsbedingungen (e_1/e_2 und z) waren die gleichen wie in b). Es ergaben sich die in Tab. 4 angegebenen Meßwerte (S. 247).

Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren angegeben, das es gestattet, Analysenserien auf systematische Fehler zu prüfen. Die Kenntnis des „wahren" Gehaltes der einzelnen Proben ist dabei nicht erforderlich. Bei kleinen Serien (etwa 4—10 Proben) muß man dazu für jede Probe drei (statt wie üblich zwei) Bestimmungen durchführen. Bei umfangreicheren Serien (mehr als 10 Proben) ist der Nachweis der systematischen Fehler aus den üblichen Doppelbestimmungen ohne zusätzlichen Arbeitsaufwand möglich. Das Verfahren ist praktisch auf alle Analysenmethoden auf nassem Wege anwendbar. Außer der Kontrolle von Serienanalysen gestattet es auch die Prüfung neuentwickelter Analysenverfahren auf die Abwesenheit systematischer Fehler. Dabei ist es nicht mehr notwendig, das betreffende neue Verfahren mit den bisher üblichen, u. U. ungenauen oder umständlichen Verfahren zu vergleichen.

Herrn Professor Dr. R. Geyer danke ich für die freundliche Erlaubnis, die vorliegende Arbeit in seinem Institut durchführen zu dürfen und für seine Ratschläge beim Abfassen des Manuskriptes.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. G. Herfurth (Mathem. Institut der T.H. f. Chemie) für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Literatur

[1] Ahrens, L. H.: Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. **30**, 467 (1954). — [2] Babko, A. K.: Zawodskaja Laborat. **21**, 269 (1955). — [3] Doerffel, K.: Chem. Techn. **8**, 401 (1956); vgl. diese Z. **156**, 461 (1957). — [4] Eichhoff, H.-J., u. E. Mainka: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 298; vgl. diese Z. **149**, 109 (1956). — [5] Gillis, J., and J. Eeckhout: Spectrochim. Acta **5**, 409 (1953); vgl. diese Z. **145**, 190 (1955). — [6] Graf, U., u. H. J. Henning: Mitteilungsbl. math. Stat. **4**, 1 (1952). — [7] Gratschewa, J. G.: Ž. anal. Chim. (russisch) **7**, 48 (1952). — [8] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [9] Köhler, A., u. P. Wieden: Tschermaks mineralog. petrogr. Mitt. (3) **4**, 430 (1954). — [10] Koller, S.: Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Dresden und Leipzig: Verlag Th. Steinkopff 1943. — [11] Lark, P. D.: Analyt. Chemistry **26**, 1712 (1954); vgl. diese Z. **148**, 149 (1955/56). — [12] Linnig, F. J., J. Mandel and J. M. Peterson: Analyt. Chemistry **26**, 1102 (1954); vgl. diese Z. **146**, 450 (1955). — [13] Mields, M., u. G. Schering: Silikattechnik **6**, 142, 241 (1955). — [14] Wood, E. C.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 441 (1948); vgl. diese Z. **131**, 208 (1950). — [15] Youden, W. J. Analyt. Chemistry **19**, 946 (1947); vgl. diese Z. **131**, 209 (1950). — [16] Statistical Methods for Chemists, New York: Verlag John Wiley & Sons 1951.

Dr. Klaus Doerffel, Leipzig S 3, Karl-Liebknecht-Str. 74

Aus dem mineralogischen Institut der Freien Universität Berlin

Beitrag zur flammenphotometrischen Alkalianalyse von Gesteinen

Von

A. Willgallis

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. März 1957)

Auf dem Gebiet der Flammenphotometrie von Alkalien in Gesteinsanalysen liegen bisher erst wenige systematische Untersuchungen vor[2,8,10]. Aus ihnen geht hervor, daß durch die Natur und Vielfalt des Probenmaterials je nach Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Apparatur sehr unterschiedliche Arbeitsverfahren anzuwenden sind. Zweck dieser Arbeit soll es sein zu zeigen, daß es möglich ist, auch mit Hilfe eines relativ einfachen Gerätes durch geeignete Verbesserungen und unter Berücksichtigung des speziellen Analysengutes eine ausreichende Analysengenauigkeit zu erzielen*.

Als analytische Aufgabe oblag der Arbeit die geochemische Untersuchung des Alkalihaushaltes während der Granitisation im metamorphen Grundgebirge des Schwarzwaldes. Es handelt sich um Gesteinsproben, deren K_2O-Gehalt zwischen 1,25 und 5,44 Gew.-% und deren Na_2O-Gehalt zwischen 1,78 und 6.22 Gew.-% schwankt, d. h. es lag eine im petrographischen Sinn *intermediäre Zusammensetzung* vor. Extreme Zusammensetzungen brauchten bei dem genannten Problem nicht berücksichtigt werden, da sie für die Hauptentwicklung der geochemischen Migration der Alkalien keine Rolle spielen.

K und Na sind die wanderungsfähigsten Kationen der oberen Erdrinde. Ihr geochemisches Verhalten ist daher von besonderem Interesse. In der vorliegenden Untersuchung wurde aus diesem Grund auf die Bestimmung der übrigen Elemente verzichtet, um die Wanderwege, die Herkunft und das Verhalten der Alkalien um so schärfer fassen zu können. Daher war es zweckmäßig, die flammenphotometrische Analysenmethode speziell auf die Alkalien abzustimmen, d. h. die Anregung der übrigen Elemente und die gegenseitige Beeinflussung durch Anwendung einer *relativ niedrigen Flammentemperatur* möglichst zu vermeiden. Als Brenngas wurde deshalb ein Leuchtgas-Luftgemisch verwendet.

* Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die bereitwillige Unterstützung der Arbeit gedankt.

Die Messungen wurden mit einem einfachen Filtergerät* eigener Bauart durchgeführt. Durch den Bau einer neuen Zerstäuber-Brenneranordnung wurde eine für die vorliegende Aufgabe ausreichende Meßgenauigkeit erreicht.

Das petrographische Ergebnis dieser Arbeit wurde von Mehnert und Willgallis[9] veröffentlicht. Es handelt sich um Analysendaten von 48 Gesteinsproben und ihre genetische Auswertung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich lediglich mit der Apparatur und der Analysenmethode.

Zerstäuber-Brenner

Zur Vernebelung diente zunächst ein einfacher Zerstäuber nach Lederle, der sich jedoch in mancher Hinsicht als unzulänglich erwies. Durch die einseitig angelegte Flüssigkeitscapillare und deren schwache Befestigung (Schwingungen!) wird ein ungleichmäßiges und einseitiges Ablösen der Flüssigkeitströpfchen von der Düse bewirkt. Dadurch verändert sich ständig die mittlere Teilchengröße des Flüssigkeitsnebels. Die Folge davon ist eine starke Unstetigkeit der Flamme und ein deutliches Schwanken ihrer Intensität. Die Ablesung am Galvanometer wird somit schwierig und ungenau.

Durch den Bau eines neuen Zerstäubers gelang es, einen *feindispersen* und in seiner Dispersität weitgehend *homogenen* Nebel zu erzeugen.

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist die Flüssigkeitscapillare und die Preßluftzuführung konzentrisch angeordnet. Die Flüssigkeit wird über eine Glascapillare (1 mm ∅), an die sich im Oberteil eine Injektionsnadel (0,4 mm ∅) anschließt, angezogen. Der Düsenkopf ist über ein feines Gewinde gegen die Düsenkappe verstellbar. Durch drei spaltförmige Einfräsungen, die tangential über die Düsenkappe zur Capillarenöffnung führen, tritt die Preßluft wirbelnd aus. Durch diese Anordnung, die das Auswechseln eines Düsenkopfes mit gröberer oder feinerer Capillare und zusätzlich eine kontinuierliche Veränderung des Ringspaltes erlaubt, können der Flüssigkeitsverbrauch und der Zerstäubungsgrad auch während des Betriebes einfach reguliert werden.

Das Zerstäubergehäuse ist aus Hartmessing angefertigt. Die Probelösung kommt vor ihrer Zerstäubung nicht mit leicht korrodierbaren Teilen in Berührung. Derjenige Teil der zerstäubten Lösung, der auf die Metall- oder Glaswand des Gehäuses trifft, wird an der Wand abgeführt und tritt durch zwei Stutzen aus, die nach außen durch Siphons abschließen. Das Kondensat wird der Probelösung nicht wieder zugeführt, um Konzentrationsänderungen der Lösung durch Verdunstung während des Betriebes auszuschließen.

An die Glashaube des Zerstäubers schließt sich ein zylindrisches Abscheidungsgefäß. Das Verbindungsrohr ist tangential eingeführt, so daß eine lebhafte Rotation des Nebels entsteht und dieser so von großen Tröpfchen befreit wird.

Um eine eingehende Vermischung des Nebels mit dem Leuchtgas zu erreichen — denn das ist eine wesentliche Voraussetzung für ein stabiles und gleichmäßiges Abbrennen der Flamme —, wird das Gas schon in

* Interferenzfilter der Firma Schott & Gen.

der Zerstäuberkammer dem Nebel beigefügt. Infolgedessen kann nicht von einem Brenner im üblichen Sinne gesprochen werden. Vielmehr schließt sich direkt an das Abscheidungsgefäß (mittels eines 19er Normalschliffes) ein 17 mm weites und 15 cm langes Supremax-Glasrohr an, das

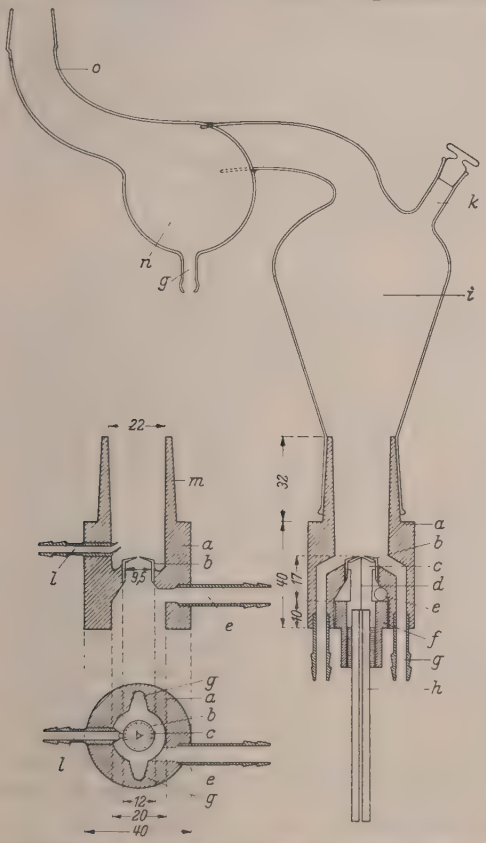

Abb. 1. Links: Zerstäubergehäuse in Längs- und Querschnitt. Rechts: Gesamter Zerstäuber im Längsschnitt

a Gehäuse; *b* Düsenkappe; *c* Düsenkopf; *d* V2A-Capillare (Injektionsnadel); *e* Preßluftzuführung; *f* Träger der Ansaugcapillare und des Düsenkopfes; *g* Ablaufstutzen für das Kondensat; *h* Ansaugcapillare; *i* Glashaube; *k* Spülstutzen; *l* Gaszuführung; *m* Kern des 29er Normalschliffs; *n* Abscheidungsgefäß; *o* Überleitung zum Brennerrohr (Zahlenangaben in mm)

die Brennerdüse trägt. Letztere besteht aus einer Siebplatte aus Porzellan mit einem Durchmesser von 18 mm und enthält 48 Bohrungen mit 0,8 mm Durchmesser. Dieser Aufbau gestattet eine leichte Reinigung von Zerstäuber und Brenner, ohne eine Änderung ihrer Wirkungsweise hervorzurufen.

Die in der Flamme verbleibende Unruhe erzeugt am Galvanometer noch Schwankungen der Lichtmarke von maximal 1% des jeweiligen Ausschlages. Durch eine entsprechende Dämpfung des Galvanometers wird die Ablesung erleichtert. Die Ermittlung des Wirkungsgrades hat ergeben, daß bei einem Flüssigkeitsverbrauch von etwa 3,6 ml je Minute und einem Preßluftdruck von 0,8 atü rund 3% der Flüssigkeitsmenge in die Flamme gelangen, gegenüber etwa 1,6% bei dem Zerstäuber nach Lederle.

Eine Änderung der Ansaughöhe oder sogenannten effektiven Capillarenlänge um etwa 1 cm verursacht bei einer Lösungskonzentration von 4 mg Na/l eine Abweichung von 0,8% des ursprünglichen Ausschlages. Die Fehlerquelle läßt sich durch Verwendung einer entsprechend weiten Flüssigkeitsvorlage genügend ausgleichen.

Leuchtgas-Luftflamme

Für die Anregung der Elemente Natrium und Kalium ist die relativ niedere Temperatur der Leuchtgas-Luftflamme völlig ausreichend, sie verhindert außerdem eine stärkere gegenseitige Emissionsbeeinflussung dieser Elemente[1,11,13,15]. Die zahlreichen anderen Elemente, die im allgemeinen in Gesteinslösungen noch vorhanden sind, werden nur schwach oder gar nicht angeregt. Dadurch wird bei einem Filtergerät die Intensitätsmessung der entsprechenden Spektrallinien (Na: 589,0/589,5 mμ; K: 766,4/769,9 mμ) wesentlich vereinfacht.

Daß dieses Brenngas bisher nur in einigen wenigen Fällen benutzt worden ist, liegt nicht nur in seiner beschränkten Nachweisempfindlichkeit für schwerer anregbare Elemente, sondern vielmehr daran, daß die in den örtlichen Gasnetzen herrschenden Druckverhältnisse für den Betrieb eines Flammenphotometers unzureichend sind[7]. So liegt im allgemeinen der Überdruck in Stadtnetzen zwischen 60—80 mm WS und ist ständigen Druckschwankungen unterworfen. Zahlreiche Versuche durch Ausgleichs- und Regelvorrichtungen, einen konstanten Gasdruck zu erzielen, verliefen unbefriedigend. Deshalb erschien es ratsam, das Leuchtgas zunächst auf einen höheren Druck zu bringen, wodurch eine wirkungsvolle Regelung ermöglicht wird.

Die Kompression des Gases wird mit Hilfe einer schnell rotierenden Drehkolbenpumpe* mit Gleitschieber vorgenommen. Sie gestattet eine gefahrlose und gleichmäßige Verdichtung des Leuchtgases. Als Druckausgleich dient ein Behälter von etwa 5 Liter Inhalt. In diesem wird der Druck durch ein Sicherheitsventil auf etwa 0,3 atü gehalten. Das überschüssige Gas wird zur Langseite der Pumpe zurückgeleitet. Durch einen Keramikzylinder, dessen Wände das Gas nach seiner Verdichtung passieren muß, wird es von Verunreinigungen befreit. Die Regelung des Druckes erfolgt über ein Feinregelmembranventil und ein anschließendes Konusventil, welches mit einem Störungsmanometer nach Engler kombiniert ist. Die Ablesegenauigkeit dieses Manometers läßt sich durch eine Anordnung nach Smits[14] vergrößern.

* A. Pfeiffer, Wetzlar, Modell „Medvak".

Diese Anlage macht es möglich, den gewünschten Arbeitsdruck auch über der Höhe des ursprünglichen Netzdruckes auf besser als ± 1 mm WS einzustellen und konstant zu halten.

In Abb. 2 ist die Änderung der Galvanometerausschläge in Abhängigkeit vom Gasdruck bei drei verschiedenen Preßluftdrücken am Zerstäuber aufgenommen (4 mg Na/l). Wenn der Gasdruck im optimalen Arbeitsbereich, d. h. im Maximum der Kurven um etwa 5 mm WS schwankt, beträgt die Abweichung des jeweiligen Ausschlages am Galvanometer höchstens 1,5%.

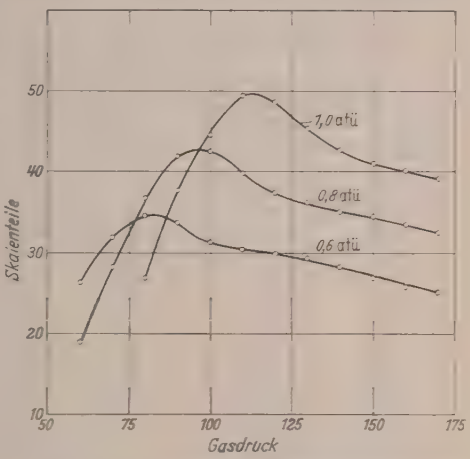

Abb. 2. Abhängigkeit der Galvanometerausschläge vom Gasdruck bei drei festen Preßluftdrücken

Die Erzeugung der Preßluft wird von einem automatisch gesteuerten Membrankompressor übernommen. Mehrere Filter sorgen für eine gute Reinigung der Luft. Die Regulierung des Druckes erfolgt mit einem Membran- und einem Nadelventil. An einem „Vernier"-Manometer können geringste Änderungen (wenige Millimeter WS) des am Hg-Manometer eingestellten Druckes sofort erkannt und nachgestellt werden. Eine Abweichung von 0,01 atü im optimalen Druckbereich bewirkt einen Fehler von etwa 1% des jeweiligen Ausschlages (4 mg Na l). Eine Untersuchung der Flammenverhältnisse ergab folgende Werte:

Flammentemperatur	1030—1070° C
Flammenhöhe	12—13 cm
Gasverbrauch	1,2 l/min bei 100 mm WS
Luftverbrauch	5,5 l/min bei 0,8 atü
oberer Heizwert des Leuchtgases	4200 ± 20 kcal/Nm³
effektiver Heizwert	3700—3800 kcal/Nm³

Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Leuchtgases sind im allgemeinen so langzeitig, daß sie für die Dauer der Messungen (2—3 min: Messung der Probe- und Vergleichslösung) keinen Einfluß gewinnen. Das Einbringen des Flüssigkeitsnebels erniedrigt die Flammentemperatur um etwa 20—30° C und macht sich über den Flammenkernen am deutlichsten bemerkbar. Eine Abhängigkeit dieser Temperaturerniedrigung von der Zusammensetzung oder Konzentration der zerstäubten Lösung war nicht feststellbar.

Einfluß der Begleitelemente

Inwieweit die Begleitelemente des zu untersuchenden Gesteinsmaterials die Alkalibestimmung im einzelnen stören, wurde an zahlreichen Meßreihen untersucht (Tab. 1 und 2), um gegebenenfalls auf die chemische Abtrennung der Elemente aus Gründen der Zeitersparnis und zur Vermeidung von Fehlerquellen (Fällen, Filtrieren usw.) verzichten zu

Tabelle 1. *Beeinflussung von Na durch K, Li, Ca, Mg, Al, Fe sowie durch HCl, HNO_3 und H_2SO_4*

Konz. der Versuchslösung mg/l	Konz. der Begleitelemente mg/l (Normalität)	relat. Fehler der Beeinflussung %	Konz. der Versuchslösung mg/l	Konz. der Begleitelemente mg/l (Normalität)	relat. Fehler der Beeinflussung %
5 Na	10 K	+ 3,5	10 Na	600 Mg	— 9,5
	100 K	+ 3,5		1000 Mg	— 14,5
	1000 K	+ 0,8	5 Na	100 Al	0
10 Na	10 K	+ 2,0		800 Al	— 6
	100 K	+ 3,5	5 Na	100 Fe	0
	1000 K	0		800 Fe	0
10 Na	100 Li	— 1,9	5 Na	0,01 n HCl	0
	200 Li	— 4,5		0,1 n HCl	— 2
	600 Li	— 9,9		0,5 n HCl	— 14
	1000 Li	— 14,8		1,0 n HCl	— 26
5 Na	10 Ca	0	5 Na	0,01 n HNO_3	0
	100 Ca	— 3,9		0,1 n HNO_3	— 4
	1000 Ca	— 3,9		0,5 n HNO_3	— 8
10 Na	100 Ca	— 1,0		1,0 n HNO_3	— 12
	200 Ca	— 1,1	5 Na	0,01 n H_2SO_4	0
	600 Ca	— 0,9		0,1 n H_2SO_4	— 4
	1000 Ca	— 1,1		0,5 n H_2SO_4	— 6,6
10 Na	100 Mg	— 1,4		1,0 n H_2SO_4	— 8,8
	200 Mg	— 3,5			

können. Weiterhin erstreckte sich die Untersuchung auch auf den Einfluß der verschiedenen Säuren, die beim Aufschluß des Analysenmaterials verwendet werden.

Die Werte der Tabellen stellen die direkte Beeinflussung unter Berücksichtigung der Filterdurchlässigkeit dar. Sie sind nicht ohne weiteres mit den Messungen an anderen Geräten vergleichbar, da diese an andere Versuchsbedingungen geknüpft sind. Trotzdem zeigt sich größenordnungsmäßig Übereinstimmung mit den Befunden zahlreicher anderer Autoren[6].

Bei Natrium und Kalium tritt vor allem bei nicht zu extremen Mischungsverhältnissen eine gegenseitige Verstärkung der Emission ein[1,12]. Die übrigen Elemente dagegen verursachen durchweg eine Emissionserniedrigung der beiden Alkalien. Calcium, welches stets im Analysen-

material vorkommt, ruft nur eine relativ geringe Beeinflussung hervor. Die Schwierigkeit der Na-Bestimmung in Gegenwart von Ca liegt bekanntlich in der großen Durchlässigkeit des Na-Filters für die benachbarten CaO-Bande[3,4,5].

Sind mehrere Begleitelemente vorhanden, die für eine Beeinflussung in Frage kommen, so ist die dadurch entstehende Störung nicht die Summe

Tabelle 2. *Beeinflussung von K durch Na, Li, Ca, Mg, Al, Fe sowie durch HCl, HNO_3 und H_2SO_4*

Konz. der Versuchslösung mg/l	Konz. der Begleitelemente mg/l (Normalität)	relat. Fehler der Beeinflussung %	Konz. der Versuchslösung mg/l	Konz. der Begleitelemente mg/l (Normalität)	relat. Fehler der Beeinflussung %
10 K	10 Na	1,7	10 K	1000 Mg	— 3,9
	100 Na	2,8	30 K	100 Al	0
	1000 Na	3,3		800 Al	— 9
30 K	100 Na	0	30 K	100 Fe	0
	800 Na	0		800 Fe	— 1,6
10 K	100 Li	— 1,7	20 K	0,01 n HCl	0
	200 Li	— 3,3		0,1 n HCl	— 8,5
	600 Li	— 7,2		0,5 n HCl	— 20,0
	1000 Li	— 10,0	20 K	0,01 n HNO_3	0
10 K	100 Ca	0		0,1 n HNO_3	— 1,0
	200 Ca	— 0,8		0,5 n HNO_3	— 3,5
	600 Ca	— 1,4		1,0 n HNO_3	— 4,0
	1000 Ca	— 2,5	20 K	0,01 n H_2SO_4	0
10 K	100 Mg	0		0,1 n H_2SO_4	— 3,9
	200 Mg	0		0,5 n H_2SO_4	— 6,2
	600 Mg	— 2,2		1,0 n H_2SO_4	— 8,1

der Einzeleffekte, wie sich aus einigen Versuchen ergibt. Wir haben ebenfalls festgestellt, daß die Beeinflussung nicht nur vom Konzentrationsverhältnis, sondern auch vom Konzentrationsbereich abhängig ist.

Der Einfluß der freien Säuren ist, wie die Tab. 1 und 2 zeigen, erheblich, wenn bei höheren Säure-Konzentrationen gearbeitet wird. Der Einfluß kann dadurch ausgeschaltet werden, daß die Acidität der Meßlösung niedrig und konstant gehalten wird. Die vorliegenden Versuche wurden bei einer Normalität von etwa 0,01 n durchgeführt. *Bei diesem Aciditätsgrad tritt keine meßbare Beeinflussung auf.*

Bei den hier analysierten Gesteinen intermediärer Zusammensetzung (Biotit-Plagioklas-Kalifeldspat-Quarz) beträgt der durch störende Begleitelemente hervorgerufene Fehler der Alkalibestimmung nur wenige Prozente. Auch bei hiervon abweichenden, extremen Mischungsverhältnissen kann dieser Fehler durch entsprechende Vergleichslösungen ausgeschaltet werden.

Aufschluß des Probematerials

Die Ausgangsmenge des Probematerials betrug etwa 4—5 kg je Fundpunkt.

Durch Zerkleinerung in Brecher und Korundmühle sowie mehrfache Viertelung wurde eine gute Homogenisierung des schließlich pulverfeinen Materials erreicht und davon wurden je nach Alkaligehalt etwa 100—300 mg für eine Bestimmung eingewogen. Der Aufschluß erfolgte nach dem Berzeliusschen Verfahren mit HF/H_2SO_4. Als sehr günstig erwies sich dabei, die Substanz etwa über Nacht in diesem Säuregemisch zu lösen, um auch schwerer aufschließbare Mineralien (z. B. Biotit-Hornblende) restlos zu erfassen.

Messung und Genauigkeit

Das von den Interferenzfiltern durchgelassene Licht wurde mit Hilfe eines Se-Photoelementes* und eines Lichtmarkengalvanometers** gemessen. Die Feststellung des Alkaligehaltes in der Probelösung erfolgte nach dem Ausschlagsverfahren an Hand von Vergleichslösungen, deren Zusammensetzung auch bezüglich der störenden Kationen durch eine grobe Vorbestimmung der Probelösung ermittelt wurde. Dieses Verfahren ist zwar etwas zeitraubender, hat sich gegenüber der Gehaltsbestimmung mit verschiedenen Eich- und Korrekturkurven jedoch als zuverlässiger erwiesen.

Um eine möglichst große Meßgenauigkeit zu erreichen, wurden folgende Konzentrationsbereiche und Arbeitsbedingungen gewählt:

für Na 5—15 mg Na/l,
für K 20—40 mg K/l.

Die entsprechenden Arbeitsbedingungen waren:

0,8 atü Luftdruck,

100—120 mm WS Gasdruck (genaue Einstellung der optimalen Anregungsbedingungen vor jedem Versuch),

höchste Empfindlichkeitsstufe am Galvanometer ($5 \cdot 10^{-9}$ A/mm).

Zur Ermittlung der *Reproduzierbarkeit der Meßpunkte* innerhalb *dieses Konzentrationsbereiches* wurden zahlreiche Meßreihen von je 10 Einzelmessungen aufgenommen. Der mittlere relative Fehler der Einzelbeobachtung betrug durchschnittlich $\pm$ 0,6%.

Beim Arbeiten mit konzentrierteren Lösungen wurde beobachtet, daß sich auf der Siebplatte des Brenners bei längerem Messen Salzkrusten bilden, die den Störpegel der Flamme vergrößern und unter Umständen eine Verschiebung des Nullpunktes hervorrufen.

Bezeichnet man diejenige Lösungskonzentration, welche noch einen Galvanometerausschlag von 1 Skt. hervorruft, als *Empfindlichkeit* des Gerätes, so ergibt sich für:

Na	0,1 mg Na/l	Li	1,0 mg Li/l
K	0,5 mg K/l	Ca	8,0 mg Ca/l.

Falls notwendig, konnte die Empfindlichkeit des Gerätes z. B. für Kalium um etwa das 100fache gesteigert werden. Dies gelang durch die Verwendung eines rotempfindlichen Photoelementes neuerer Bauart in Verbindung

* Elektrocell, Berlin-Dahlem.

** Multiflex MGF2: Skala 200 mm = 100 Skt. der Firma Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

mit einem sehr empfindlichen Spiegelgalvanometer ($3 \cdot 10^{-11}$ A/mm). Die Nachweisbarkeit eines Elementes läßt sich somit leicht errechnen, wenn je Messung ein Verbrauch von 3—4 ml angenommen wird.

Die Frage der *Reproduzierbarkeit der Methode* wurde in der Weise untersucht, daß von einem normalen Gesteinsmaterial (Orthogneis) 7 Aufschlüsse gemacht und ihr Alkaligehalt flammenphotometrisch bestimmt wurde.

K_2O %	Na_2O%
2,85	3,94
2,84	3,93
2,79	3,95
2,77	3,83
2,79	3,95
2,80	3,91
2,83	3,94
Mittel: 2,81	Mittel: 3,92

Mittlerer Fehler der Einzelmessung:

$$\sigma = \pm 0{,}030 \qquad \sigma = \pm 0{,}043$$

Mittlerer relativer Fehler der Einzelmessung:

$$\sigma_r = \pm 1{,}07\% \qquad \sigma_r = \pm 1{,}09\%$$

(Berechnet wie üblich nach: $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon^2}{n-1}}$ bzw. $\sigma_r = \pm \frac{100 \cdot \sigma}{M}$.)

Diese Genauigkeit, welche sowohl den eigentlichen Meßfehler ($\pm$ 0,6%) als auch den Fehler der Einwaage, der Verdünnung und des Aufschlusses enthält, kann für die vorliegenden Untersuchungen als ausreichend angesehen werden.

Literatur

[1] Alkemade, C. T. J.: Chem. Weekbl. **48**, 699 (1952); vgl. diese Z. **141**, 45 (1954). — [2] Brannock, W. W., u. S. H. Berthold: Geol. Surv. Bull. **992**, 1 (1949). — [3] Diamond, J. J., u. L. Bean: Analyt. Chemistry **25**, 1825 (1953); vgl. diese Z. **146**, 208 (1955). — [4] Hegemann, F., V. Caimann u. H. Zoellner: Ber. dtsch. keram. Ges. **31**, 315 (1954). — [5] Hegemann, F., u. B. Pfab: Glastechn. Ber. **26**, 238 (1953); **27**, 189 (1954); vgl. diese Z. **153**, 134 (1956). — [6] Hermann, R.: Flammenphotometrie. Springer-Verlag 1956. — [7] Herrmann, R., u. P. Lederle: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **30**, 189 (1943); vgl. diese Z. **128**, 259 (1948). — [8] Knight, S. B., W. C. Mathis u. J. R. Graham: Analyt. Chemistry **23**, 1704 (1951); vgl. diese Z. **137**, 365 (1952/53). — [9] Mehnert, K. R., u. A. Willgallis: Neues Jb. Mineralog., Mh. 1957 im Druck. — [10] Osborn, G. H., u. H. Johns: Analyst **76**, 410 (1951); vgl. diese Z. **136**, 352 (1952). — [11] Riehm, H.: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **36**, 249 (1944/45); diese Z. **128**, 249 (1948). — [12] Smit, J., C. T. J. Alkemade u. J. C. M. Verschure: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **6**, 508 (1951); vgl. diese Z. **136**, 353 (1952). — [13] Smit, J. A.: Chem. Weekbl. **48**, 697, 703 (1952); vgl. diese Z. **141**, 45 (1954). — [14] Smits, A.: Z. physik. Chem. **39**, 385 (1902). — [15] Woldring, M. G.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 150 (1953); vgl. diese Z. **142**, 280 (1954).

Dr. A. Willgallis, Mineralogisches Institut der Freien Universität, Berlin-Lichterfelde-West, Holbeinstraße 48

Chemistry Department, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Application of Amperometric Dead Stop End Point to Iodate Procedures in Presence of Mercuric Mercury

By
M. G. Bapat and B. Sharma

(Eingegangen am 26. März 1957)

Introduction

The iodate procedure first introduced by Andrews[1] in which unipositive iodine is the ultimate reduction product of iodate, theoretically lacks the efficiency of an oxidant in that the reduction seldom proceeds in any stage below the iodine stage. The oxidising action of iodine is increased by the polar dissociation of the molecule. Thus, if the iodide formed in the reaction $I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$ is removed by Hg^{2+} which forms complex (HgI_4^{2-}) the equilibrium is shifted more and more towards the right furnishing I^+, a more powerful oxidising agent than iodine as such, and this in turn is reduced to iodine which induces a chain reaction. Based essentially on this principle Hovorka[3] and later Schoonover and Furman[5] introduced the use of Hg^{2+} salts in iodate titrations. The E.M.F. measurements have indicated a rise of 0.2—0.3 volt[4] in the oxidation potential of $I_2 — I^-$ couple in presence of Hg^{2+}. An additional advantage of these titrations is that at higher acidity the complex HgI_4^{2-} decomposes and the furnished iodide can be oxidised to univalent iodine by the usual iodine monochloride end point. In preliminary experiments, to adopt the amperometric Dead Stop end point[2] to these titrations with a particular instance of the titration of trivalent arsenic with potassium iodate, the acidity condition for the first end point was inconveniently restricted and as such the reverse titration would be of more application to the back titration of the excess iodate and unipositive iodine in oxidations by excess oxidant of certain reductants which are not directly oxidised by iodate. Because of the presence of an excess oxidant throughout the titration, the oxidation of trivalent arsenic and the subsequent change of indicator throughout the titration was rapid. This was further extended to the titration with hydrazine sulphate as a reductant. Although thiosulphate could be oxidised to sulphate by this procedure, the titration especially towards the end was sluggish and high titre values resulted. For thiosulphate and subsequently thiourea and thiocyanate indirect procedures were adopted using either arsenious oxide or hydrazine sulphate for back titration of excess iodate.

Experimental

0.1 N (0.025 M) solution of KIO_3 was prepared from 5.3505 g of the E. Merck (G. R.) reagent in 1 litre. It was checked against 0.1 N arsenious oxide prepared from 4.946 g of E. Merck (G. R.) sample per litre (by dissolving in NaOH solution, neutralising with hydrochlorid acid and removing the excess acid by $NaHCO_3$) using iodine monochloride end point. 0.1 N (0.025 M) hydrazine sulphate solution was prepared from 3.2504 g of L. R. sample recrystallised from water and dried at 120 C. Its strength was likewise checked against iodate by iodine monochloride titration. An aliquot of iodate solution (10–25 ml) was transferred to a 100 ml beaker, 25–50 ml of saturated $HgCl_2$ solution were added followed by such volume of 12 M hydrochloric acid as to adjust the overall acidity to 1–1.5 N. The Dead Stop end point unit was the simple form introduced by Foulk and Bawden[2]. A potential of 0.1 volt was applied across the indicator electrodes. As the addition of arsenious oxide was continued the indicator current increased to a maximum and then decreased finally to zero. As iodate is reduced to iodide, the reaction weight in these titration is 1/6 the molecular weight. A series of titrations in which the acidity and $HgCl_2$ concentration was varied over a range revealed that 1–2 N overall HCl concentration and 25–30 ml $HgCl_2$ (saturated) solution for 10–15 ml 0.1 N iodate gave accurate and rapid results.

Determination of Thiosulphate, Thiocyanate and Thiourea. 0.1 M $Na_2S_2O_3$ solution was prepared and standardised against $K_2Cr_2O_7$ as usual. It was diluted in 1 : 10 ratio and the strength of the dilute solution was checked against 0.1 M iodate using iodine monochloride end point. 0.1 M KSCN solution was prepared from B.D.H. (L. R.) sample and was standardised by Volhard titration against $AgNO_3$. Dilute thiourea solution was prepared from weighed amount of E. Merck (G. R.) sample and was checked against iodate using iodine bromide end point. To the aliquots of these solutions, a known excess of iodate was added followed by hydrochloric acid and $HgCl_2$ solution in quantities as indicated above. The reaction mixture was stirred well and the excess oxidant, together with the liberated iodine was titrated with arsenious oxide. Although in presence of $HgCl_2$, iodine behaves as a more powerful oxidant, it was found convenient to employ such excess iodate that some of it was still present after the reaction, in order to ensure rapid and complete oxidation. This was particularly true because the oxidation of sulphur in these reductants proceeds to sulphate which probably and at least certainly in thiosulphate and thiourea occurs in stages. The difference of blank and excess titre value of iodate gives the amount of the reductants by the general relation:

1 ml 0.1 N (M/40) iodate $\cong$ 8/3 1.5 ml of 0.1 N (M/40) thiosulphate, thiocyanate or thiourea.

A set of typical results appear in Table 1 (p. 260).

It is interesting to note the difference of oxygen equivalents taken up by thiocyanate in iodate oxidation without and with Hg^{2+}, whereas in the former, it is 3 according to $SCN^- + H_2O + 3O \rightarrow CN^- + H_2SO_4$, in the present case it was found to be 4. The authors, however, at present are not able to explain this difference.

Summary

A general application of the amperometric Dead Stop end point to direct and indirect determinations with potassium iodate in presence of mercuric mercury has been indicated. Arsenious oxide and hydrazine sulphate may be used as direct primary standards and thiosulphate,

Table 1a. *Hydrazine-Iodate Titration*

No.	Volume of iodate ml	Overall acidity N	Volume of hydrazine	
			experimental ml	actual ml
1	10	0.7–1.0	15.05	15.00
2	15	0.7–1.0	22.60	22.50
3	20	0.7–1.0	30.10	30.00
4	30	0.7–1.0	45.20	45.00

Table 1b. *(Arsenic)-Iodate Titration*

No.	Volume of iodate ml	Overall acidity N	Volume of arsenic	
			experimental ml	actual ml
1	5	0.5–0.80	7.55	7.50
2	10	0.5–0.80	15.05	15.00
3	20	0.5–0.80	30.10	30.00
4	25	0.5–0.80	37.60	37.50
5	30	0.5–0.80	45.10	45.00

Table 1c. *Oxidation of Thiourea by KIO_3 in Presence of $HgCl_2$*

No.	Thiourea taken mg	Sat. $HgCl_2$-solution ml	Overall acidity N	0.025 M KIO_3-soln. ml	0.1 N As_2O_3-soln. for excess KIO_3 + ICl ml	Thiourea found mg	Diff. %
1	10.00	10	1–2	20	19.40	10.07	+ 0.7
2	15.00	10	0.5–1	25	21.75	14.96	— 0.27
3	20.00	20	0.5–1	30	24.05	19.90	— 0.5
4	20.00	40	1–2	35	28.35	20.14	+ 0.7

Table 1d. *Oxidation of Thiosulphate by KIO_3 in Presence of $HgCl_2$*

No.	Volume of iodate ml	Overall acidity N	Volume of thiosulphate (1 : 5) solution		Ratio
			experimental ml	required ml	
1	10	0.8–1.0	22.4	182.5	8.15
2	10	0.8–1.0	22.5	182.5	8.10
3	15	0.8–1.0	33.65	273.5	8.13
4	25	0.8–1.0	56.1	456.25	8.14

Table 1e. *Oxidation of Thiocyanate by KIO_3 in Presence of $HgCl_2$*

No.	Iodate added ml	Thiocyanate taken ml	Overall acidity N	Excess iodate ml	Consumed KIO_3	
					experimental ml	actual ml
1	10	10	0.7–1.0	0.4	14.6	16.4
2	20	10	0.7–1.0	13.80	16.3	16.4
3	20	10	0.7–1.0	13.70	16.4	16.4
4	25	10	0.7–1.0	21.25	16.35	16.4

thiocyanate, and thiourea are determined by excess iodate and back-titration with either of these standard reagents.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. S. S. Joshi for kind interest in the work.

References

[1] Andrews, L. W.: J. Amer. chem. Soc. **25**, 756 (1903); cf. Z. analyt. Chem. **48**, 295 (1909). — [2] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 283 (1932). — [3] Hovorka, V.: Chem. Listy **26**, 19 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 280 (1934). — [4] Lang, R.: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, p. 81, Chapman & Hall Ltd., London 1938. — [5] Schoonover, I. C., and N. H. Furman: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3123 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **99**, 51 (1934).

M. G. Bapat, 48, Dr. Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Chemistry Department, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Iodometric Determination of Potassium Permanganate by Arsenious Oxide Following Iodide Reduction in Presence of Borax-Boric Acid Buffer and Barium Chloride

By

M. G. Bapat and B. Sharma

(Eingegangen am 26. März 1957)

Introduction

Potassium permanganate depending upon the p_H of the reaction medium and especially on the nature of the reductant is reduced to hexa-, tetra-, tri-, and divalent-manganese. In acid medium, whereas in most cases, such as in the titration of trivalent arsenic, ferrous iron, iodide and ferrocyanide, it is reduced to the divalent stage; its reduction is restricted to the trivalent stage by the use of fluoride as complex forming agent for this state. The titration of univalent thallium[1] is a typical instance. In alkaline medium, at high alkali concentration and in presence of Ba^{2+} which binds the manganate ion, the permanganate may be quantitatively reduced to the manganate[5]. A number of indirect procedures for the determination of iodide, thiocyanate, thiosulphate, selenious acid[3] etc., are based on this principle. At lower alkalinity, the hexavalent manganese is further reduced to tetravalent stage as MnO_2. Lang[4] studied the reduction of permanganate by arsenious oxide in presence of Na_2CO_3 and obtained the quantitative reduction to MnO_2 by potentiometric indication. On the other hand, by the use of $NaHCO_3$, 2—3% too high results were obtained as the colloidal MnO_2 was partly reduced further to divalent state by arsenious oxide. Now iodide is oxidised by permanganate to periodate at high alkalinity and in presence of $BaCl_2$ and to iodate in presence of Na_2CO_3. In acid medium quantitative

reduction to divalent manganese with liberation of equivalent iodine provides an iodometric determination of permanganate. Preliminary experiments on the reduction of permanganate by iodide at an intermediate p_H 8—10 obtained by the use of borax-boric acid buffer (containing 8% borax and 4% boric acid) indicated that nearly quantitative reduction to MnO_2 occurred when the liberated iodine was titrated with arsenious oxide solution at the same p_H range with amperometric Dead Stop end point indicator[2]. Closer examination revealed that the results depended very much on the permanganate and buffer concentration and the best results were 0.5—1% too high. With $NaHCO_3$ and NaH_2PO_4—Na_2HPO_4 as alternative buffer mediums for reduction and arsenite titration the results were far from being quantitative and average +10—15% deviations were obtained. Obviously, in all the cases the reduction of some MnO_2 occurred although the high p_H range of borax-boric acid succeeded in practically preventing it. A large excess of $BaCl_2$ (conc.) solution was found to provide quantitative results presumably due to the coagulation of the colloidal MnO_2 preventing it from being further reduced. An iodometric method of determination of permanganate based on reduction to MnO_2 by iodide is developed from these observations.

Experimental

Approximately 0.1 M potassium permanganate solution was prepared from B.D.H. (L.R.) sample by boiling and filtering the prepared solution to free it from any reducing impurities in water. Its strength was accurately determined by iodometric determination with 0.1 N thiosulphate solution, and by direct titration of 0.2 N As_2O_3 solution with it, using osmium tetroxide as a catalyst and o-phenanthroline indicator. An alternate and useful check for its strength was provided by iodometric determination by arsenious oxide solution as follows: An aliquot of permanganate solution was taken in an Erlenmeyer flask to which 2–3 g of KI in 5 ml of water were added. The addition of 1 N hydrochloric acid was continued so that MnO_2 just dissolves. Further 40–50 ml of borax-boric acid buffer solution (prepared from 8 g of borax and 4 g of boric acid per 100 g of the solution) were added, and the titration with 0.2 N arsenious oxide solution was completed using either starch as indicator or by amperometric Dead Stop end point. In the latter case 0.1 volt was the potential across the two indicator electrodes of the unit essentially a simple form of the one suggested by Foulk and Bawden[2]. The indicator current fell to zero at the equivalence point. In the buffered reduction of permanganate, the *procedure* which was found to be most suitable and which yielded reproducible results was:

To 40–80 ml of borax-boric acid buffer solution, 2–3 g KI were added followed by a saturated solution of $BaCl_2$ containing 8–10 g of the salt. To this solution $KMnO_4$ solution was added dropwise from a micro-burette reading accurately 0.01 ml with constant stirring. This $BaCl_2$ concentration was sufficient for permanganate amounts giving 15–20 ml 0.1 N arsenious oxide titre value. The effect of buffer concentration and amount of $BaCl_2$ together with that of permanganate concentration is summarized in Table 1. The titration was completed with 0.1 N arsenious oxide solution by Dead Stop end point for the starch indicator was inapplicable due to the intense red color of MnO_2.

Table 1. *Iodometric Determination of Permanganate by As_2O_3 Following the Reduction to MnO_2*

$KMnO_4$ soln. ml	Wt. of $BaCl_2$ g	Borax-boric acid buffer soln. ml	As_2O_3 soln. ml	Error %
a) Effect of $BaCl_2$ Concentration				
25	2.5	40	22.1	+ 1.00
20	3	40	17.65	+ 0.6
25	5	40	21.95	+ 0.25
25	10	40	21.90	Nil
25	Nil	40	22.30	+ 2.0
b) Effect of Buffer Concentration				
5	Nil	20	4.1	+ 2.5
5	3	30	4.05	+ 1.25
5	3	40	4.00	Nil
10	10	40	8.10	+ 1.25
10	10	60	8.05	+ 0.62
c) Effect of Permanganate Concentration				
25	10	40	22.10	+ 1.00
20	10	40	17.56	+ 0.4
15	10	40	13.20	+ 0.4
5	5	40	4.40	Nil

From the results, it is obvious that the above procedure may be adopted to the quantitative determination of permanganate with a further advantage of the increase of its reaction weight from the usual $^1/_5$ of the molecular weight to $^3/_5$ of it.

Summary

An iodometric method for the determination of potassium permanganate is described following its reduction to MnO_2 in presence of borax-boric acid buffer at p_H 8—10 by iodide and titration of the liberated iodine with standard arsenious oxide solution. Excess $BaCl_2$ is added to coagulate the colloidal MnO_2 whose otherwise partial reduction by iodide is prevented thereby.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. S. S. Joshi, for his kind interest in the work.

References

[1] Beale, R. S., A. W. Hutchison and G. C. Chandlee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 240 (1941). — [2] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **89**, 283 (1932). — [3] Issa, I. M., and R. M. Issa: Chemist-Analyst **45**, 16 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 214 (1956). — [4] Lang, R.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 454 (1926). — [5] Stamm, H., cf. R. E. Oesper: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, pp. 55–65, Chapman & Hall Ltd., London 1938.

M. G. Bapat, 48, Dr. Radhakrishnan Hostel, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Banaras Hindu University, Banaras (India)

Electrometric End Points in the Oxidation of Thiocyanate by Permanganate. Determination of Cerium

By
M. K. Joshi

(Eingegangen am 25. April 1957)

Titrimetric determination of thiocyanate by permanganate in 1.5—2N HCl medium and in presence of iodine monochloride catalyst was reported recently from these Laboratories[2]. In this procedure, the end point was detected by the disappearance of the iodine colour from the carbon tetrachloride layer. A method of estimating cerium(IV), based on its reduction to cerium(III) by a known excess of KSCN and titration of the excess against standard $KMnO_4$, was also later developed[3]. An attempt has now been made to study the thiocyanate-permanganate reaction electrometrically and utilise it for the determination of cerium.

Experimental

The ceric sulphate solution was prepared as described earlier[3] and its ceric content determined by titration with standard Mohr's salt. The KSCN or NH_4SCN solution was standardised by the classical Volhard's method. E.m.f. measurements were made with a Cambridge direct reading potentiometer using platinum and saturated calomel as electrodes. The titration assembly was essentially the same as employed for the study of SCN^--BrO_3^- and SCN^--IO_3^- reactions[4, 5]. The following *procedure* was adopted for the estimation of thiocyanate by permanganate:

To an aliquot volume of thiocyanate solution taken in the titration vessel, a requisite amount of hydrochloric acid to maintain its final overall normality in the system about 2 N and 5—10 ml of 0.005 M ICl solution were added. The iodine monochloride solution was obtained by dissolving 0.279 g KI and 0.178 g KIO_3 in 250 ml water and adding all at once 250 ml concentrated hydrochloric acid[1]. It was prior adjusted electrometrically by a requisite quantity of iodide or iodate. A standard solution of permanganate was now run in slowly and the potential of the system measured from time to time. An abrupt rise in the potential, corresponding to 350—400 millivolts per 0.05 ml of 0.1 N $KMnO_4$ solution, marked the end point. The amount of thiocyanate was calculated from the equation:

$$5\ SCN^- + 6\ MnO_4^- + 18\ H^+ \rightarrow 5\ H_2SO_4 + 5\ CN^- + 6\ Mn^{++} + 4\ H_2O. \qquad \text{(i)}$$

Thus, 1 ml N $KMnO_4$ solution is equal to 0.01619 g KSCN or 0.01269 g NH_4SCN. A representative set of results for KSCN is returned in Table 1. It will be seen that the weight of thiocyanate calculated by the present method is in fair agreement with that obtained by the classical Volhard's.

Determination of cerium. — To a known volume of ceric sulphate solution, a measured excess of KSCN was added and the excess determined potentiometrically

with standard $KMnO_4$ soln. as described above. The difference in the initial and the final volumes of permanganate corresponds to the amount of cerium present:

$$6\ Ce(SO_4)_2 + KSCN + 4\ H_2O \rightarrow 3\ Ce_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + HCN + 3\ H_2SO_4. \quad \text{(ii)}$$

It follows from (i) and (ii) that 1 ml N $KMnO_4$ solution is equal to 0.1401 g cerium. Data are presented in Table 3 to show that the experimental values are comparable to those obtained by the standard procedure.

Table 1

g KSCN		
By Volhard's method	By $KMnO_4$	% Error
0.01504	0.01502	0.13
0.01696	0.01702	0.35
0.03392	0.03397	0.15
0.05088	0.05082	0.12
0.05701	0.05685	0.28
0.06784	0.06776	0.12

Experiments were prior performed to examine the influence of hydrochloric acid concentration on the thiocyanate-permanganate reaction. In conformity with the earlier observations using carbon tetrachloride indicator, quantitative results were obtained potentiometrically when the overall normality of the acid was kept between 1.5 and 2.5N (cf. Table 2). Since the ceric sulphate solution contained sulphuric acid and as cerium(III) was the reduction product (ii), it was considered necessary to study the oxidation of thiocyanate by $KMnO_4$ in the initial presence of H_2SO_4 and cerous sulphate. It was observed that under the given operative conditions (*vide* experimental), the presence of moderately large quantities of sulphuric acid and/or cerous salt does not affect the accuracy of the results. Furthermore, the magnitude of the potential break (350—400 millivolts per 0.05 ml of 0.1N $KMnO_4$ solution) at the equivalence point remains practically unaltered by the presence of HCl, H_2SO_4 or cerous sulphate in the system.

Table 2. *Effect of HCl Concentration on the KSCN-$KMnO_4$ Reaction*
10 ml 0.01548 N KSCN + 10 ml 0.005 M ICl, taken each time

Normality of HCl		ml 0.07134 N $KMnO_4$ soln.*
Initial	Final	
—	—	12.80
1.0	0.6	12.85
1.7	1.0	12.90
2.1	1.5	13.00
2.5	1.8	13.00
2.8	2.0	13.00
3.3	2.5	13.00
4.3	3.0	13.20

* $KMnO_4$ required theoretically = 13.00 ml.

Table 3

g Cerium		
By standard method	By $KMnO_4$	% Error
0.03953	0.03965	0.30
0.07906	0.07902	0.05
0.09881	0.09924	0.42
0.1581	0.1577	0.25
0.2615	0.2620	0.19
0.3162	0.3161	0.03
0.5230	0.5256	0.49

Summary

Oxidation of thiocyanate by standard permanganate using electrometric end points is shown to be quantitative in 1.5—2.5N HCl medium and in the presence of ICl as catalyst. A method of estimating cerium(IV), based upon its reduction to cerium(III) by excess KSCN and potentiometric titration of the excess against $KMnO_4$, is also described.

Sincere thanks of the author are due to Prof. S. S. Joshi for research facilities.

References

[1] Böttger, W.: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, p. 82. Chapman and Hall. London 1938. — [2] Deshmukh, G. S., and M. K. Joshi: Z. analyt. Chem. **142**, 275 (1954). — [3] Deshmukh, G. S., and M. K. Joshi: Z. analyt. Chem. **145**, 345 (1955). — [4] Joshi, M. K.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) (accepted for publication). — [5] Joshi, M. K.: Z. analyt. Chem. **157**, 192 (1957).

Dr. M. K. Joshi, Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Trennung der α-, β- und γ-Dinitrophenole durch Papierelektrophorese

Von

M. Vietti-Michelina

(Eingegangen am 5. April 1957)

Mit der Trennung der drei Dinitrophenole: α (2,4-Dinitrophenol), β (2,5-Dinitrophenol) und γ (2,6-Dinitrophenol) haben sich einige Verfasser beschäftigt.

K. A. Oglobin u. G. V. Markina[1] haben die Mischung der drei Dinitrophenole in Benzol- und Ätherlösung mittels Chromatographie auf Tonerdesäule getrennt. T. Taira, S. Yamatodani u. S. Fujii[2] haben sich mit der Trennung von Aminosäuren, Pigmenten und Vitaminen durch Papierchromatographie befaßt, indem sie als Eluierungsmittel eine 3%ige wäßrige Salzsäure benutzten. Auf diese Weise konnten sie auch das α-Dinitrophenol vom γ-Dinitrophenol trennen (R_f-Werte 0,59 und 0,51).

Mittels Papierelektrophorese habe ich eine deutliche Trennung der drei Dinitrophenole aus der Mischung erzielen können. Auf einen Tropfen einer solchen Mischung, den man auf einen 34 cm langen und 5 cm breiten Streifen Whatman-Papier Nr. 1 im Abstand von etwa 13 cm von einem Ende des Streifens gebracht hat, läßt man den elektrischen Strom einwirken. Als Elektrolyt wurden mehrere wäßrige Lösungen von Essigsäure, Natriumhydroxyd, Ammoniumhydroxyd und Salpetersäure in verschiedener Konzentration erprobt. Die besten Resultate wurden mit einer Pufferlösung vom p_H-Wert 5,3, bestehend aus 2 Teilen einer 0,1 m Natrium-

hydroxydlösung und 8 Teilen einer 0,1 m Natriumcitratlösung, erhalten. Die Stromstärke betrug 1,6 mA je Zentimeter Breite des Streifens; die Elektrophorese dauerte 5—6 Std.

Das β-Dinitrophenol erreicht eine Entfernung von etwa 7 cm, das α-Dinitrophenol eine solche von 5 cm und das γ-Dinitrophenol wandert ungefähr 3 cm von der Startlinie.

Es genügen 20 μg von jedem Bestandteil zur Erkennung, die man dank der charakteristischen intensiven Färbung ohne besondere Entwickler erzielen kann, doch wird die Farbe der Flecke durch Ammoniakdämpfe dunkler.

Literatur

[1] Oglobin, K. A., u. G. V. Markina: Ž. obšč. Chim. **24**, 1965 (1954); vgl. Chem. Abstr. **49**, 13932 (1955). — [2] Taira, T. S. Yamatodani u. S. Fujii: J. Agric. chem. Soc. Japan **25**, 121 (1951/52); vgl. Chem. Abstr. **47**, 6302 (1953).

Dr. M. Vietti-Michelina,
Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Trennung des *m*- und *p*-Nitrophenols durch Papierelektrophorese

Von
M. Vietti-Michelina

(Eingegangen am 15. April 1957)

In der Absicht, die drei Nitrophenole zu trennen, hat Lederer[1] die Papierchromatographie angewendet, indem er als Eluierungsmittel mit 5 n Ammoniumhydroxyd gesättigten Butylalkohol benutzte. Er fand für die *o*-, *m*- und *p*-Verbindung die R_f-Werte 0,62, 0,72 und 0,62. Man kann also zwar *m*-Nitrophenol abtrennen, die beiden anderen laufen aber zusammen.

K. A. Oglobin u. G. V. Markina[2] haben mittels Chromatographie an einer Säule von Tonerde Mischungen von *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol aus Benzol- und Ätherlösungen getrennt. Die Reihenfolge der Adsorption der obengenannten Phenole an Tonerde entspricht ihren Dissoziationskonstanten. Während die am stärksten adsorbierten Nitrophenole erst mit Salzsäure eluiert werden, kann man die anderen mit Benzol oder Äther eluieren.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, die Trennung der drei Nitrophenole durch Papierelektrophorese auszuführen; es ist mir aber nur gelungen, die Trennung der *m*- von der *p*-Verbindung zu erreichen, was nach

Lederer[1], wie angegeben, auch durch Papierchromatographie möglich ist. Während des elektrophoretischen Vorganges verschwindet das *o*-Nitrophenol, das dann auch sonst in keiner Weise mehr nachweisbar ist.

Zur Trennung benutzte ich Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 im Format von 4 × 40 cm, worauf die Mischung der drei Nitrophenole gebracht wurde. Dann wurden die Streifen 6 Std lang der Einwirkung eines elektrischen Stromes von 1,25 mA je Zentimeter Breite der Streifen ausgesetzt. Als Elektrolyt diente eine Pufferlösung vom p_H-Wert 7,8, bestehend aus 50 ml einer 0,2 m Lösung von Monokaliumphosphat und 45,2 ml einer 0,2 m Lösung von Natriumhydroxyd. Mit dieser Pufferlösung wurden bessere Ergebnisse erzielt als mit Lösungen von Natrium- und Ammoniumhydroxyd sowie von Essigsäure verschiedener Konzentrationen.

Nach 6 Std gelangt das *p*-Nitrophenol bis zu etwa 8 cm vom Startpunkt, während das *m*-Nitrophenol einen ungefähr halb so großen Abstand erreicht. Es ist nicht nötig, Entwickler zu Hilfe zu nehmen, da die Substanzen farbig sind.

Literatur

[1] Lederer, M.: Austral. J. Sci. **11**, 208 (1949); vgl. Chem. Abstr. **44**, 976 (1950). — [2] Oglobin, K. A., u. G. V. Markina: Ž. obšč. Chim. **24**, 1965 (1954); vgl. Chem. Abstr. **49**, 13932 (1955).

Dr. M. Vietti-Michelina,
Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions

Part VI*

By
Hari Gopal Mukerjee

(Eingegangen am 25. März 1957)

In my previous communication[1] electromigration of (i) Pt and Pd ions, (ii) their separation from each other and from Hg, Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Co and Ni in various electrolytes of different strength have been reported.

T. R. Sato, W. P. Norris and H. H. Strain[2] observed the migration of the ruthenium ion in lactic acid solution arriving at the conclusion that this ion in lactic acid medium forms 8 zones half of which migrate to the anode.

No systematic and detailed study has yet been made on the mobility of the ruthenium ion in various electrolytes and its separation from sulphide group and platinum group elements.

* Part V: Z. analyt. Chem. **156**, 189 (1957).

The actual paper presents an account of the study made on the electromigration of the ruthenium(III) ion and its separation from Pt, Pd, Hg, Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Co and Ni in various electrolytes of different strength.

Pt-Ru can be separated in electrolytes like potassium chloride, sodium nitrite, potassium cyanide; Pd—Ru in hydrochloric acid, potassium chloride, sodium nitrite and potassium cyanide; Ru—Hg in sodium thiosulphate, potassium chloride, hydrochloric acid and ammonium chloride; Ru—Ni in tartaric acid, potassium chloride, potassium sulphocyanide, hydrochloric acid, potassium iodide, ammonium chloride and phosphoric acid; Ru—Cu in citric acid, potassium chloride and ammonium chloride; Ru—Bi in potassium chloride, hydrochloric acid and ammonium chloride; Ru—Cd in potassium iodide and phosphoric acid; Ru—Fe in oxalic acid, potassium chloride, potassium iodide, hydrochloric acid, potassium nitrate and ammonium chloride; Ru—Zn in hydrochloric acid, potassium nitrate and ammonium chloride; and Ru—Co in citric acid, potassium chloride, potassium sulphocyanide, hydrochloric acid, potassium iodide, potassium nitrate, phosphoric acid and ammonium chloride.

It has been observed that the ruthenium ion in potassium cyanide, tartaric acid and citric acid medium migrates towards cathode; in sodium nitrite, sodium thiosulphate medium it migrates towards anode, in potassium nitrate and in oxalic acid medium two well-defined spots are observed in different direction implying formation of two species and in hydrochloric acid, phosphoric acid and potassium iodide medium it partly moves towards cathode and partly towards anode (partly due to formation of two different species and partly due to adsorption).

The object of using various electrolytes for the electrochromatographic separation of ruthenium(III) from Pt^{IV}, Pd^{II}, Hg, Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Co and Ni is to have small well-defined compact spots cleanly and absolutely separated from each other and free from tailings, giving thereby scope for the selection of electrolyte for the quantitative estimation of the ions.

Experimental Procedure

The same apparatus was used and the same experimental procedure was followed as previously reported. Chlorides of Hg, Pd^{II}, Pt^{IV}, Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Co and Ni and Ru^{III} were used.

The distances in mm traversed by the ions are given below their respective names in the Table 1, showing the sequences of separation. A negative sign indicates migration towards the cathode and positive sign towards the anode. When the movements of the ions are towards the cathode they are shown on the left side of the starting point ':' and when towards the anode, they are shown on the right side of the starting point. An ion which moves partly towards the cathode and partly towards the anode, is included in the parenthesis.

Separation sequences of the cations of the binary mixtures and the distances in mm traversed by the ions for 12 hours' run in electrolytic solution used are given in the Table.

Table 1

Separation sequences and the distances traversed by the cations of binary mixtures	Electrolytic solution
—Ru : Pt + (—2 to —15 ; 59 to 77) ; —Ru : Pd + (—2 to —18 ; 34 to 95)	0.1 N Potassium cyanide
—: Ru, Pt + (38 to 54 ; 54 to 75) ; —: Ru, Pd + (26 to 50 ; 50 to 80)	0.1 N Sodium nitrite
—Ru : (Pt) + (—5 to —31 ; —5 to 86) ; —Ru : Pd + (—3.5 to —34 ; 45 to 105) —(Ru) : Hg + (5 to —29 ; 60 to 102) ; —Ni, Ru : + (—60 to —100 ; —6 to —27) —Cu, Ru : + (—60 to —102 ; —6 to —34) ; —(Ru) : Bi + (4 to —30 ; 9 to 34) —Fe, Ru : + (—48 to —102 ; 0 to —23) ; —Co, Ru : + (—78 to —108 ; —3 to —30)	0.1 N Potassium chloride
—(Ru) : Pd + (15 to —15 ; 42 to 95) ; —(Ru) : Hg + (—25 to 24 ; 42 to 72) —Ni, (Ru) : + (—37 to —76 ; —24 to 16) ; —(Ru) : Bi + (—15 to 9 ; 23 to 49) —Fe : (Ru) + (—42 to —76 ; 3 to —36) ; —Zn : (Ru) + (—46 to —103 ; —18 to 8) —Co : (Ru) + (—33 to —66 ; 15 to —32) ; —(Ru) : Pt + (7 to —29 ; 24 to 57)	0.1 N Hydrochloric acid
—Ni : (Ru) + (—66 to —125 ; —17 to 9) ; —(Ru) : Cd + (—10 to 15 ; 86 to 104) —Fe : (Ru) + (—80 to —109 ; —3 to 11) ; —Co : (Ru) + (—76 to —108 ; —12 to 11)	0.1 N Potassium iodide
—: Ru, Hg + (0 to 65 ; 72 to 100)	0.1 N Sodium thiosulphate

Table 1 (continued)

—Ni : (Ru) + —19 to —46 ; —19 to 15; —Co : (Ru) + —22 to —43 —20 to 12	—Cd : (Ru) + —13 to —29 —6 to 23	1 N Phosphoric acid
—Ni, Ru : + —104 to —165 0 to —25		0.1 N Tartaric acid
—Ru : Hg + 0 to —30 78 to 121 ; —Cu : (Ru) + —66 to —86 —15 to 7 ; —Fe, Ru : + —35 to —88 —7 to —35 ; Co, Ru : + —69 to —103 0 to —25	—Ni, Ru : + —78 to —113 —10 to —24 —Ru : (Bi) + —7 to —37 —3 to 26 —Zn : (Ru) + —63 to —116 10 to —22	0.1 N Ammonium chloride
—Fe, Ru : (Ru) + —67 to —103 —34 to —67 —4 to 4 —Zn, Ru : (Ru) + —89 to —108 —21 to —52 —5 to 3 —Co, Ru : (Ru) + — 78 to —96 —25 to —69 —4 to 5		0.1 N Potassium nitrate
—Ni : Ru + —43 to —71 0 to 9 ;	—Co : (Ru) + —36 to —58 —5 to 3	0.1 N Potassium thiocyanate
—Cu, Ru : + —54 to —107 —14 to —29 ;	—Co, Ru : + —72 to —140 —9 to —34	0.1 N Citric acid
—Ru : Ru, —13 to —26 32 to 48	Fe + 48 to 69	0.1 N Oxalic acid

It has been observed that it is difficult to obtain reproducible results because it is difficult to control all the factors, such as, size of the drop, treatment and wetness of the paper, size of the paper, the temperature, voltage, magnitude of the electro-osmotic effect and the hydrostatic flow in the paper.

Summary

Ruthenium can be separated from platinum and palladium in potassium cyanide, sodium nitrite and hydrochloric acid medium. Its separation from Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Zn, Co, and Ni in various electrolytes has also been effected.

Acknowledgment. The author's best thanks are due to Dr. H. J. Taylor, Ph. D., Principal and Prof. R.N. Das, Head of the Department of Chemistry, Scottish Church College, Calcutta, for their kind interest and advice in the work.

References

[1] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **156**, 184 (1957). — [2] Sato, T. R., W. P. Norris and H. H. Strain: Analyt. Chemistry **26**, 267 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 34 (1955).

Prof. Hari Gopal Mukerjee, 3 Lake Place, Calcutta-29, India

Aus dem Heilpflanzen-Forschungsinstitut, Budapest

Über das Füllen von Adsorptionsröhren

Von

Nikolaus Békésy

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. März 1957)

Bei der Säulenchromatographie hängt der Trennungseffekt unter anderem auch davon ab, wie das Adsorbens eingefüllt wird. Das Einfüllen geschieht entweder so, daß man das Adsorbens in Portionen, trocken, gleichmäßig mit einem Pistill in die Röhre einstampft, oder es wird mit dem Lösungsmittel in das Rohr eingeschlämmt (Zechmeister[1]). Im ersten Fall ist das Adsorbens dicht gepackt, jedoch gelingt die Füllung selten in der erwünschten Gleichmäßigkeit. Im zweiten Fall sedimentieren die unterschiedlich großen Teilchen von dem Adsorbens verschieden schnell, wodurch sich in der Packung unten die größeren Partikel ansammeln. In einer solchen Röhre ist die Packung locker, jedoch sehr gleichmäßig. Wird nun das Einschlämmen mit dem Einstampfen kombiniert, indem man kleine gleichgroße Portionen einschlämmt und auf jede Portion eine genau in das Rohr passende Filterpapierscheibe fest aufdrückt, so kann eine Füllung im Rohr erreicht werden, die nicht nur den

Trenneffekt verbessert, sondern auch beim Aufarbeiten des Adsorbenses vorteilhaft ist. Die Methode ist besonders mit standardisiertem Aluminiumoxyd geprüft worden.

Man benötigt als Adsorptionsröhren Präzisions-Glasröhren (Jenaer KPG-Röhre). Diese Glasröhren haben eine genaue lichte Weite und können auf Verlangen mit verschiedenen inneren Abmessungen von der Firma so geliefert werden, daß jeder Rohrlänge ein genau bestimmter Inhalt entspricht, z. B. einer Rohrlänge von 10 cm genau ein Inhalt von 10 ml. Dadurch wird die zahlenmäßige Berechnung der Versuche erleichtert. Man kann die KPG-Röhre mit den üblichen Schliffen versehen, oder, wenn das Lösungsmittel von selbst ohne Druck durchfließt, kann man das Adsorbens durch einen federnden Ring mit durchlöcherter Platte halten. Die Filterpapierscheiben müssen genau in das Rohr passen und mit einer Stanze (Abb. 1) ausgeschnitten werden. Der federnde Einsatz der Stanze hat den

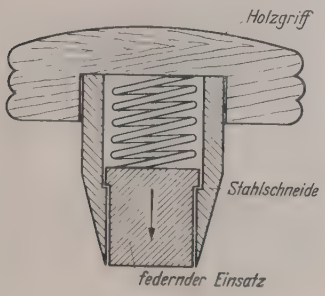

Abb. 1

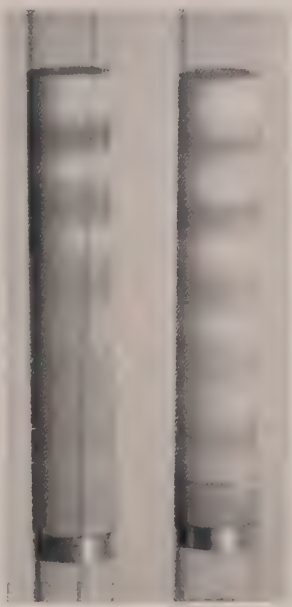

Abb. 2

Abb. 1. Stanze zum Ausschneiden der Filterpapierscheiben
Abb. 2. Zonenbildung mit Sudanlösung bei einer einfach und einer in Portionen eingeschlämmten Säule

Zweck, beim Ausschneiden eine Wölbung des Papiers zu vermeiden und gleichzeitig auch die Filterscheiben auszuwerfen. Das Ausschneiden geschieht mit der Hand durch eine kleine Drehung an dem Holzgriff.

Beim Füllen des Rohres werden vom Adsorbens einzelne Portionen mittels eines Meßlöffels in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben dosiert, dort mit dem Lösungsmittel aufgeschlämmt und dann ins Rohr gegossen. Der Kolben wird mit ein wenig Lösungsmittel nachgewaschen, das man ebenfalls in die Säule gibt. Das unten über der durchlöcherten Platte mit einer Filterscheibe versehene Rohr läßt das Lösungsmittel ziemlich schnell durch, also setzt sich auch das Adsorbens schnell ab. Man schiebt auf das abgesetzte Adsorbens eine Filterpapierscheibe und drückt mit einem durchlöcherten Stempel aus Metall fest an. Der Stempel besitzt eine Führung, um das Adsorbens immer waagerecht niederzudrücken. Man muß dabei jedoch achtgeben, daß sich über dem Adsorbens immer etwas Lösungsmittel befindet. Durch mehrere Einschlämmungen werden so Adsorptionssäulen mit fester Packung

hergestellt. Das Volumen der fertigen Säule ist etwa um 6% kleiner, als dasjenige einer einfach eingeschlämmten Säule. Risse oder ähnliche Schäden erleidet die Säule auch dann nicht, wenn man sie schief hält, z. B. unter einer Quarzlampe. Außerdem bilden sich die bei der Adsorption störenden, inneren kappenförmigen Zonen weniger aus als bei den üblichen Säulen.

Abb. 2 (S. 273) zeigt die Ergebnisse eines vergleichenden Versuches zwischen der einfach und der in Portionen eingeschlämmten Adsorptionssäule. Das Absorbens war Aluminiumoxyd standardisiert nach Brockmann. Auf beide Säulen gab man eine Sudanlösung und darauffolgend reines Lösungsmittel wiederholt in ganz genau gleichen Mengen mit einer Injektionsspritze auf. Man erkennt, daß an der mit Filterpapier in Zonen getrennten Säule nur die untersten Zonen verwaschen sind, während sich an der durch einfache Einschlämmung hergestellten Säule schon die dritte Zone von oben verwäscht.

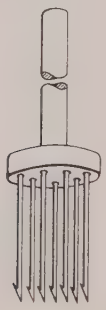

Abb. 3

Abb. 4

Abb. 3 u. 4. Gerät zur Entnahme einzelner Zonen

Einen weiteren Vorteil bieten die neu empfohlenen Säulen dadurch, daß man sie leicht in die einzelnen Zonen zerlegen kann, die zwischen den Filterpapierscheiben liegen. Man benötigt dazu einen aus zugeschliffenen Häkelnadeln hergestellten Entnehmer (Abb. 3). Man drückt die Häkchen knapp durch das Filterpapier und kann dann das über dem Filterpapier liegende Adsorbens leicht herausziehen (Abb. 4). Das Lösungsmittel muß vorher vom Adsorbens abgetropft sein, denn sonst zerfließt die Zone.

Literatur

[1] Zechmeister, L., u. L. v. Cholnoky: Die chromatographische Adsorptionsmethode. Wien: Springer 1938.

Dr. N. Békésy, Budapest XII, Daniel ut 40 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode kleinster Lithiummengen gründet P. F. Thomason[1] auf die Messung der Orangefarbe, die Lithiumsalze nach V. I. Kuznecov[2] mit o-(2-Oxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzolarsonsäure (Thoron[3]) in stark alkalischem Medium geben. Beim Arbeiten in wäßrigem Medium lassen sich 1—8 μg Li ml in der Endlösung bestimmen. Aceton bewirkt eine Farbänderung und Farbvertiefung. Das Absorptionsmaximum des Lithium-Thoronkomplexes verschiebt sich dadurch von 458 nach 486 mμ. Wesentlich ist die gesteigerte Empfindlichkeit in Aceton, die eine Bestimmung im Konzentrationsbereich 0,1—1,0 μg Li ml gestattet. Für beide Methoden ist die Farbentwicklung nach 30 min vollständig; im wäßrigen Medium ist der Komplex wenigstens 4, mit Aceton wenigstens 1 Std stabil. Die durchgeführten Bestimmungen zeigen eine Fehlerbreite von ± 3%; Ca, Mg, Rb, Cs und Na verursachen nur unerhebliche Störungen, wenn ihre Konzentrationen die Lithiumkonzentrationen um etwa eine Zehnerpotenz übersteigen. Bei 100fachem Natriumüberschuß beträgt der Fehler z. B. ± 5%. — *Arbeitsweise.* In einem 10 ml-Meßkolben fügt man zu 1 ml Lithiumlösung (1—10 μg Li) 0,2 ml 20%ige Kalilauge und 7,0 ml Aceton hinzu, versetzt mit 1 ml 0,2%iger Reagenslösung, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt nach 30 min die Extinktion bei 486 mμ gegen eine gleichbehandelte Vergleichslösung. Aus einer analog aufgestellten Eichkurve entnimmt man das Ergebnis. H. Specker

Natrium, Kalium. *Einen empfindlichen Nachweis von Natrium unter Verwendung von α-Methoxyphenylessigsäure* als Reagens beschreiben W. Reeve und I. Christoffel[4]. α-Methoxyphenylessigsäure reagiert mit Natriumionen unter Bildung von $C_6H_5CH(OCH_3)COOH \cdot C_6H_5CH(OCH_3)COONa$ als schwerlöslichem Niederschlag. Der Nachweis kann in Gegenwart größerer Mengen Ammonium, Lithium, Kalium, Rubidium, Magnesium, Chlorid, Nitrat, Sulfat und Phosphat durchgeführt werden. Calcium, Strontium und Barium sowie größere Mengen (mehr als einige Milligramme) der meisten Schwermetalle stören und müssen vorher entfernt werden. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen lassen sich noch 0,2 mg Natrium ml Probelösung nachweisen. Als *Reagens* wird eine wäßrig-alkoholische Lösung von α-Methoxyphenylessigsäure verwendet, die zur Hälfte mit Tetramethylammoniumhydroxyd neutralisiert worden ist: 133,3 g des Reagenses und 278 ml einer 1,08 n wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd werden mit absolutem Äthylalkohol zu 1 l gelöst. Man läßt mindestens 5 Std bei Raumtemperatur, danach noch 12 Std bei 0° C stehen. Anschließend wird die kalte Lösung durch einen Glasfiltertiegel filtriert. Kommt es nach 1—2 Tagen zur Bildung eines flockigen Niederschlages, wird erneut filtriert. Das Glas wird durch die Lösung angegriffen, wodurch bei längerem Stehen Niederschläge entstehen, die abfiltriert werden. — *Ausführung.* 1 ml der annähernd neutralen Probelösung (p_H 3—7) wird im Reagensglas (12×75 mm) mit 3 ml der vorbereiteten Reagenslösung versetzt.

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1527—1530 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
[2] **Ž. anal. Chim. 3, 295 (1948) [Russisch].**
[3] **Konstitutionsformel vgl. diese Z. 152, 254 (1956).**
[4] Analyt. Chemistry **29**, 102—105 (1957). Univ. Maryland, College Park, Md.

Man läßt das Reaktionsgemisch unter gelegentlichem Rühren (Glasstab) einige Zeit bei 15° C stehen. 0,6 mg Natrium werden innerhalb von 15 min als weißer, voluminöser Niederschlag gefällt. Liegt der Natriumgehalt der Probelösung niedriger, kann erst nach einigen Stunden eine Fällung beobachtet werden. Größere Mengen Fremdionen verzögern die Reaktion nicht unerheblich. — Ein zweites Verfahren wird angegeben, das bei 0° C auszuführen ist: Man stellt das Reaktionsgemisch 10—15 min in ein Eisbad. Ist in dieser Zeit kein Niederschlag ausgefallen, beläßt man das Reagensglas noch 1—2 Std im Eisbad. Anschließend wird im Wasserbad unter ständigem Rühren auf 20° C erwärmt. Dadurch werden bei 0° C auskristallisierte Salze (z. B. KCl, LiCl etc.) gelöst. Bei Gegenwart von Natrium ist nach 5 min ein bleibender, feinkristalliner Niederschlag zu beobachten, der sich weder in Aceton, noch in einer gesättigten wäßrigen Lösung von saurem Natrium-α-Methoxyphenylacetat löst. Zur Kontrolle wird der Inhalt des Reagensglases bei hoher Umlaufgeschwindigkeit 1 min zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit verworfen, der Niederschlag mit 2—5 ml Aceton geschüttelt. Man zentrifugiert erneut, gießt das Aceton ab und behandelt den Rückstand mit einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von saurem Natrium-α-Methoxyphenylacetat. Durch Zugabe von 5 Tropfen einer wäßrigen Lösung, die jeweils 5 n an Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydroxyd ist, löst sich der feinkristalline Niederschlag und man erhält eine klare Lösung. Damit ist der eindeutige Beweis für die Anwesenheit von Natrium gegeben. K. Machner

Eine neue Gasmethode zur Bestimmung von metallischem Natrium durch Messung des bei der Oxydation von Natrium mit Alkohol erzeugten Wasserstoffs wird von S. Okada, N. Watanabe und Y. Omote[1] beschrieben. Anwesende Natronlauge und Soda verursachen keine Fehler. Es wird eine gegen Druck und Temperatur empfindliche Apparatur entwickelt. Die Korrektur des Gasvolumens wird mit Hilfe einer Tabelle errechnet. Die Methode erlaubt eine schnelle und einfache Analyse mit einer Genauigkeit von 0,009% und ist damit der titrimetrischen Methode überlegen. Hildegard Pluskal

Bei der röntgenspektrometrischen Kaliumbestimmung ist es wegen der bereits starken Absorption der Kalium-K-Linien in Luft notwendig, in einer Gasatmosphäre mit niedriger Ordnungszahl zu arbeiten. L.B. Gulbransen[2] umgibt deshalb den Strahlengang zwischen Probenhalter, Kochsalzkristall und Geigerzählrohr eines Philips-Röntgen-Spektrometers mit einem Plastikbeutel, durch den er vom Probenhalter her zum Geigerzähler einen konstanten Heliumgasstrom von 3700 cm^3/sec aufrechthält. Weitere Gerätedaten sind: Röntgenröhre mit Wolframantikathode (50 kV: 40 m A). Der Geigerzähler arbeitet bei 1500 V. Damit kann man zwei Eichgeraden zur Kaliumoxydbestimmung für die Bereiche von 0,8—18,2% und von 57,8—61,5 % aufstellen. Zur Analyse werden die Proben getrocknet und fein pulverisiert (200 mesh). Bei größeren Korngrößen ergeben sich stärkere Streuungen. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 6 min bei niedrigen und 3 min bei den hohen Gehalten. F. Rosendahl

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Kaliums mit Natriumtetraphenyloborat beschreiben R. T. Pflaum und L. C. Howick[3]. Man löst den Niederschlag in Acetonitril-Wasser und mißt die Lichtabsorption bei 266 mμ. Das Beersche Gesetz gilt für Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ m. Die

[1] Jap. Analyst **5**, 562—566 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfassung refer.) Dept. Industr. Chem., Kyoto Univ. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1632—1634 (1956). Univ. St. Louis, Mo. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1542—1544 (1956). State Univ. Iowa (USA).

Genauigkeit beträgt ± 2%. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Probelösung mit p_H 4—5 gibt man 5 ml Reagenslösung (1,0 g Natriumtetraphenyloborat + 0,5 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ oder $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in 100 ml Wasser), zentrifugiert 3 min, pipettiert die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 3 ml einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumtetraphenyloborat, wobei schließlich ein konstantes Volumen (0,5 ml) der Lösung beim Niederschlag verbleibt. Dann löst man den Rückstand in 5 ml Acetonitril-Wasser (3 : 1), bringt die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, spült mit Acetonitril-Wasser nach und füllt damit zur Marke auf. Die Absorption mißt man in einer 1 cm-Zelle bei 266 mμ gegen eine Blindlösung aus den Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Das Acetonitril wird zur Reinigung mit einer kalt gesättigten Kalilauge behandelt, mit K_2CO_3 getrocknet, 2—3 Std am Rückflußkühler mit P_2O_5 gekocht und dann abdestilliert, wobei die Fraktion zwischen 81 und 81,5°C aufgefangen wird. G. Denk

Über maßanalytische Bestimmungen von Silber, Blei, Quecksilber(I), Quecksilber(II), Wismut, Kupfer und Cadmium mit Mercaptophenylthiothiadiazolon (Bismuton) berichten J. Čihalík und J. Voráček[1,2]. Als *Maßflüssigkeit* dient eine wäßrige oder alkoholische 0,05 m Bismutonlösung, deren Faktor am besten durch potentiometrische Titration mit 0,05 m $AgNO_3$-Lösung festgestellt wird. Man verwendet 0,5—5 ml Bismutonlösung in einem Titrationsvolumen von höchstens 20 ml. Indicatorelektrode ist eine Silberelektrode, Bezugselektrode die gesätt. Quecksilber(I)-sulfatelektrode. Neutralsalze (KNO_3) stören auch in hoher Konzentration nicht. Die Potentialeinstellung wird durch Alkoholzusatz (optimal 40—50%) verbessert. Der mittlere Fehler beträgt ± 0,26%. Unter Stickstoff aufbewahrt behält die Maßlösung ihren Titer etwa 1 Woche lang. Mit geringerer Genauigkeit (1 bis 8% Fehler) kann die Titration mit $AgNO_3$-Lösung auch visuell, am besten mit Diphenylcarbazid als Indicator, durchgeführt werden, wobei die günstigsten Resultate bei langsamer Titration erhalten werden. — *Silber*[1]. Die Titration mit Bismutonlösung läßt sich sehr gut amperometrisch durchführen. Man titriert an der Luft in Kaliumnitratlösung als indifferentem Elektrolyten (auf 15 ml Lösung 3 ml 1 m KNO_3-Lösung) unter Verwendung der Quecksilbertropfelektrode und einer angelegten Spannung von 0,7 V gegen die gesätt. Quecksilber(I)-sulfatelektrode. Zur Unterdrückung der Maxima wird Gelatine zugegeben. Während der Titration wird intensiv gerührt, die Ablesung erfolgt jeweils 30 sec nach dem Abschalten des Rührers. Man titriert am besten in schwach saurer Lösung und kann 5—15 mg Ag in 15 ml Lösung mit einem mittleren Fehler von ± 0,13% bestimmen. Bei p_H-Werten über 6 entstehen positive Fehler. Größere Silbermengen sind nicht bestimmbar, da die großen Niederschlagsmengen das Abtropfen des Quecksilbers an der Elektrode beeinträchtigen. Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) stört die Ag-Bestimmung nicht (vgl. auch M. Malínek[3]). — *Blei*[1], *Quecksilber(I)*[1], *Kupfer*[2] und *Cadmium*[2] lassen sich wie Ag in 15—30 ml Lösung unter Zusatz von KNO_3 und 0,5 bis 1,0 ml 0,5%iger Gelatinelösung an der Luft amperometrisch titrieren. Die angelegte Spannung beträgt bei Pb 0,89 V, bei Hg^I 0,70 V, bei Cu 0,62 V, bei Cd soll die Spannung mindestens 0,2 V größer sein als das Halbstufenpotential des Cadmiums in dem verwendeten Milieu. Die optimalen p_H-Bereiche sind bei Pb p_H 5—7, bei Hg^I p_H 1—6, bei Cu und Cd p_H 5,5—7,0. Bestimmbar sind 10 mg Pb, 3—50 mg Hg, 0,15—3 mg Cu, 0,3—10 mg Cd mit mittleren Fehlern von etwa ± 0,3% bis ± 0,5%. In den Niederschlägen kommen auf 1 g-Atom Ag oder Hg^I 1 Mol Bismuton, auf 1 g-Atom Pb, Cu oder Cd 2 Mole Bismuton. — *Quecksilber(II)*[1]. Bei der amperometrischen Bestimmung ergeben sich Schwierig-

[1] Chem. Listy **50**, 1780—1785 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Chem. Listy **51**, 278—282 (1957) [Tschechisch].

[3] Chem. Listy **49**, 1400 (1955); vgl. diese Z. **151**, 370 (1956).

keiten durch Reduktion von Hg^{II} an dem metallischen Quecksilber. Dagegen ist die potentiometrische Titration von Hg^{II} mit der Quecksilber- oder Platinelektrode als Indicatorelektrode genau durchzuführen, wenn man durch Zusatz von ÄDTA die Oxydation von Bismuton durch das Quecksilber II verhindert. Man kann 2 bis 20 mg Hg in 15 ml Lösung bei p_H 3—5 auf ± 0,24 % genau bestimmen. Auch die umgekehrte Titration verläuft glatt: ÄDTA-Zusatz ist dabei nicht notwendig. Diese Titration kann zur Einstellung der Bismutonlösung dienen. — *Wismut*[1]. Zur Bestimmung mit einem mittleren Fehler von etwa ± 0,4 % bringt man in einen Meßkolben von 15 oder 20 ml Inhalt eine gemessene Menge 0,05 m Bismutonlösung, ferner die zu untersuchende Probe mit 0,3—4 mg Bi, genügend Acetatpufferlösung, um p_H 2—6 zu erreichen, schließlich 1—3 ml 1 n KNO_3-Lösung, füllt zur Marke auf und zentrifugiert oder filtriert. 5 ml des klaren Filtrates oder Zentrifugates werden mit 0,025 m Quecksilber II-nitratlösung amperometrisch oder besser potentiometrisch titriert. Die Platinelektrode ist vor jeder neuen Bestimmung auszuglühen. Der Niederschlag enthält auf 1 g-Atom Bi 3 Mole Bismuton.

A. Kurtenacker

Über eine direkte spektralphotometrische Methode zur Mikrobestimmung von gasförmigem Ammoniak berichten F. A. Gunther, J. H. Barkley, M. J. Kolbezen, R. C. Blinn und E. A. Staggs[2]. Die Verff. benutzen die kurzwellige Absorptionsbande des Ammoniaks bei 204,3 mμ. Da das handelsübliche Spektralphotometer Beckman DU in diesem Wellenlängenbereich und zur Festlegung der Absorption des Ammoniaks bis 186 mμ nicht mehr zu verwenden ist, wird das Prisma (natürlicher Quarz, 30°) durch ein Prisma aus synthetischem Quarz (33°) ersetzt, die ganze Apparatur mit Stickstoff gefüllt und die Wellenskala neu geeicht (Quecksilberlinien, O_2-Banden). Ein Vergleich mit dem Beckman-DK-2-Spektralphotometer ergab gute Übereinstimmung (± 0,2 mμ zwischen 202—206 mμ). Durchgeführt wird die Analyse in einer vollständigen Glasapparatur (Abb. im Original), in die zwei Zellen von 1 bzw. 10 cm Schichtdicke aus Quarz eingebaut sind. Durch eine Pumpe wird die mit trockenem Stickstoff verdünnte Ammoniakprobe im Kreislauf durch die gesamte Apparatur gepumpt. Nach 2—4 min ist die Absorption konstant. Die Eichkurve verläuft von 0,01—0,6 mg NH_3 linear. Nach diesem Verfahren können Ammoniakgehalte von 7—1000 ppm nachgewiesen werden. Weiterhin enthält die Arbeit das UV-Spektrum des Ammoniaks von 226—186 mμ und eine sehr eingehende Beschreibung des experimentellen Aufwandes bei der Eichung der Apparatur und für die Bestimmung der vorgelegten Menge Ammoniak.

H. Specker

Nitrit. Die bei der Umsetzung von Nitritionen mit aromatischen Aminen in saurer Lösung entstehenden Diazoniumsalze zeigen im Gebiet von 330—380 mμ sehr intensive, charakteristische Absorptionsbanden, die von D. F. Kuemmel und M. G. Mellon[3] zur *UV-spektralphotometrischen Bestimmung von Nitritionen* im Konzentrationsbereich von 0—60 μg NO_2^- 50 ml benutzt werden. Unter mehr als 100 verschiedenen aromatischen Aminen haben sich p-Phenylendiamin und seine Derivate, besonders das Chlorphenylendiamin, wegen der Stabilität der Reagenslösungen und der Reaktionslösungen als geeignet erwiesen. Das bei p_H 1 gebildete Diazoniumsalz erreicht seine maximale Absorption nach wenigen Minuten; diese bleibt unter Lichtausschluß länger als 1 Std konstant. Ihre Höhe wird von geringen p_H-Schwankungen und wechselnden Reagensüberschüssen praktisch nicht beeinflußt. Fremdionen stören auch in erheblichen Überschüssen nicht (25 mg 50 ml), soweit es sich nicht um Oxydations- oder Reduktionsmittel ($Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3) oder

[1] Vgl. Fußnote [2], S. 277.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1985—1989 (1856). Univ. Riverside, Calif. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1674—1678 (1956). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

um solche Ionen handelt, die im Bereich des Absorptionsmaximums selbst merklich absorbieren (WO_4^{--}, VO_3^-) oder mit dem Reagens eine Verbindung bilden (Fe^{3+}). Das Reagens selbst ist als Hydrochlorid im betrachteten Spektralbereich durchlässig. Seine salzsauren Lösungen sind etwa 5 Tage lang haltbar. — *Arbeitsvorschrift.* Zur auf p_H 5—7 gestellten Probenlösung, deren Volumen höchstens 45 ml betragen soll, gibt man 5 ml einer 0,01 m Lösung von Chlor-p-phenylendiamin in Salzsäure (1:7), verdünnt auf 50 ml und mischt durch. Die Lösung überführt man sofort in eine Küvette, die man sogleich in den Küvettenschacht eines geeigneten Spektralphotometers stellt. Nach 10 min mißt man die Extinktion bei 354 mμ gegen Wasser oder gegen eine Blindlösung und entnimmt den Nitritgehalt der Probe einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0—60 μg NO_2^- 50 ml erfüllt. Für die Messungen, die die Verff. mit den Beckman-Spektralphotometern Modell DU und Modell B ausführen, werden relative Standardabweichungen von 1—2% angegeben. H. Specker

Eisen. *Zum Nachweis geringer Mengen von Eisen(III)* benutzt M. Fujimoto[1] die bekannten Farbreaktionen mit Tiron (I) (Brenzcatechin-3,5-disulfonsaurem Natrium), Sulfosalicylsäure (II) und Chromotropsäure (III), deren anionische Komplexe mit Eisen(III) an Anionenaustauscher gebunden werden, so daß die charakteristische Färbung (I = violett, II = orange, III = grasgrün) sehr gut erkennbar wird. Es wird z. B. Dowex 1-X1 in Cl-Form angewendet. In üblicher Arbeitsweise[2] setzt man zu den Austauscherkörnern 1 Tropfen Reagenslösung, dann einen Probetropfen und endlich einige Tropfen Pufferlösung (Acetatpuffer p_H 4,7). Nach einigen Minuten ist die Farbe der Harzkörner zu beobachten. Die Erfassungsgrenze (Grenzkonzentration) liegt für I bei 0,008 μg ($1{:}5 \cdot 10^6$), für II bei 0,04 μg ($1{:}1 \cdot 10^6$) und für III bei 0,02 μg ($1{:}2 \cdot 10^6$). Ti^{IV}, Sb^{III}, Sn^{IV} und UO_2^{2+}, Vanadat, Chromat, Molybdat und Wolframat stören den Nachweis beträchtlich, Fluorid, Oxalat, Tartrat und Citrat jedoch nur wenig. Wegen des Einflusses anderer Ionen muß auf die umfangreiche Zusammenstellung im Original verwiesen werden. R. Klement

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Eisen(III) empfehlen J. E. Banks und D. A. Skoog[3] *Benzolphosphinsäure als Fällungsreagens.* Die genannte Verbindung reagiert in mineralsaurer Lösung mit Eisen(III)-ionen unter Bildung eines weißen Niederschlages, der sich leicht bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz trocknen läßt. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen ist die Fällung quantitativ. Als Fällungsreagens wird eine 0,2 m wäßrige Benzolphosphinsäurelösung verwendet. — *Arbeitsweise.* 50 ml der 0,5—1,0 n salz- oder schwefelsauren Probelösung mit einem Eisengehalt von 10—250 mg (möglichst über 50 mg) wird mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt und zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Wasserstoffperoxyd wird verkocht. In die siedende Lösung gibt man unter ständigem Rühren tropfenweise 0,2 m Reagenslösung (28,4 g der mit Diäthyläther gereinigten Verbindung werden mit Wasser zum Liter gelöst), bis die Fällung vollständig ist, fügt anschließend noch einen 0,5—4 fachen Überschuß an Fällungsreagens hinzu, läßt das Reaktionsgemisch 30—90 min bei 70—80° C stehen, kühlt auf Raumtemperatur ab und filtriert durch einen Glasfiltertiegel. Der Niederschlag wird mit destilliertem Wasser chlorid- bzw. sulfatfrei gewaschen und bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Umrechnungsfaktor 0,1166). Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 776—783 (1956). Univ. Tokyo Japan.)
[2] Fujimoto, M.: vgl. diese Z. **156**, 443, 446 (1957); **157**, 371, 375 (1957).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 109—113 (1957). Univ. Stanford, Calif. (USA).

J. E. Banks, J. F. Pennell und D. A. Skoog[1] haben das vorstehende Verfahren zur quantitativen *Trennung des Eisens von verschiedenen Kationen und Anionen* ausgewertet. Aus 0,5—1,0 n mineralsaurer Lösung läßt sich Eisen(III) zufriedenstellend von relativ großen Mengen Mangan, Nickel, Kobalt, Cadmium, Arsen, Magnesium, den Erdalkalien, Phosphat, Citrat, Tartrat und Oxalat trennen. Kupfer stört, da es die Eisenfällung hindert. Bei Gegenwart von Aluminium, Chrom und Vanadium werden zu hohe Eisenwerte erhalten, und es läßt sich keine quantitative Trennung erzielen. Titan, Molybdän, Wolfram, Uran, Cer, Zirkonium, Silber, Quecksilber, Zinn und Wismut stören, da sie ebenfalls unlösliche Phosphinate bilden.

Über die quantitative Trennung von zwei- und dreiwertigem Eisen mit Hilfe der Papierchromatographie, sowie die Herstellung und einige *Eigenschaften von Eisen(II)-8-hydroxychinolin* berichtet H. M. Stevens[2]. — Die papierchromatographische Trennung erfolgt absteigend auf säuregewaschenem Whatman Nr. 1-Papier unter Verwendung von n-Butanol-Äthanol-Eisessig-Wasser (40 : 25 : 25 : 35) als beweglicher Phase über eine Laufzeit von etwa 2,5—3 Std. Zur Sättigung läßt man das Lösungsmittelgemisch vorher über Nacht in der chromatographischen Kammer (40 × 22 × 51 cm) stehen. Es werden jeweils 0,1 ml der Eisenlösungen strichförmig entlang der Startlinie aufgetragen. Um eine bessere Trennung zu erzielen, läßt man die aufgetragenen Lösungen eintrocknen. Zur Sichtbarmachung der Flecken werden die entwickelten und bei Zimmertemperatur getrockneten Chromatogramme mit Oxindämpfen behandelt (das Oxin wird im Wasserdampf verflüchtigt). Man erhält grünlichschwarze Streifen. Nachstehend sind die R_f-Werte der beiden Wertigkeitsstufen genannt: Fe^{2+} 0,2—0,3; Fe^{3+} 0,8—0,9. Ist die Konzentration an Fe^{II}-Ionen wesentlich größer als die Fe^{III}-Ionenkonzentration, erhält man etwa folgende R_f-Werte: Fe^{2+} 0,2; Fe^{3+} 0,6. Zur Gehaltbestimmung der Eisenfraktionen raucht man mit einem Gemisch von 25 ml Salpetersäure und 2 ml 60%igen Perchlorsäure ab. Man kühlt ab, versetzt den Rückstand mit 5 ml Wasser und 50 ml einer 20%igen KSCN-Lösung, die 2 n salzsauer ist, extrahiert mit 50 ml Amylalkohol-Äther (100 : 40) und mißt die Extinktion der organischen Phase in 0,5 cm-Küvetten mit Grünfilter (Ilford Nr. 604). Eine vollständige Veraschung des Papiers mit HNO_3 und $HClO_4$ ist notwendig, da bei einer teilweisen Zerstörung ein Teil des Eisens zum zweiwertigen Zustand reduziert wird (wahrscheinlich durch aus der Cellulose entstandene Glucose) und man dementsprechend zu niedrige Ergebnisse erhält. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen ist die Trennung der Eisenfraktionen als quantitativ zu betrachten. — Wegen der Herstellung von Eisen(II)-oxinat kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden. Die Analyse dieser Komplexverbindung führte zu der Formel $Fe(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$.

K. Machner

Kobalt, Nickel. *Zur volumetrischen Kobalt- und Nickelbestimmung* fällt M. K. Joshi[3] die Pyridin-Rhodanid-Komplexverbindungen mit einem Überschuß an eingestellter Rhodanidlösung und titriert den Rhodanidüberschuß mit Cer(IV)-sulfatlösung[4] zurück. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Mengen der Metalle. Blei, Zink, Cadmium und Quecksilber stören, lassen sich aber (wie aus Vorversuchen folgt) nach der gleichen Methode volumetrisch bestimmen.

K. Brodersen

[1] Analyt. Chemistry **29**, 113—116 (1957).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 538—542 (1956). Univ. Bristol (England).
[3] Naturwissenschaften **43**, 516 (1956). Banaras, Hindu Univ., (Indien).
[4] Joshi, M. K.: diese Z. **152**, 355 (1956).

R. D. Whealy und S. O. Colgate[1] empfehlen zur Bestimmung von Nickel und Kobalt eine *photometrische Methode*. Wäßrige Lösungen von Nickel- und Kobaltnitrat reagieren mit überschüssigem *Diäthylentriamin* unter Bildung gefärbter Komplexverbindungen, deren Absorptionsmaxima bei 850 bzw. 460 mμ liegen. Der Co-Komplex absorbiert bei 850 mμ praktisch gar nicht, die Absorption des Ni-Komplexes bei 460 mμ muß bei der Co-Bestimmung berücksichtigt werden. Diäthylentriamin zeigt bei keiner der beiden Wellenlängen eine bemerkenswerte Absorption. Cu, Cr und Mn beeinträchtigen die Bestimmungen; Al, Zn und Pb stören nicht. — *Arbeitsweise.* Man löst die Probe in verdünnter Salpetersäure und neutralisiert den Säureüberschuß durch tropfenweise Zugabe von konz. Natronlauge. Für je 10 ml der Probelösung werden 2 ml Diäthylentriamin hinzugefügt. Zur Oxydation des Kobalts leitet man etwa 15 min einen Luftstrom durch die Lösung. Ausgeflocktes Eisen(III)-hydroxyd oder Zinnhydroxyd wird abfiltriert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Man verdünnt das Filtrat auf ein geeignetes Volumen und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei den oben genannten Wellenlängen. Für Nickelkonzentrationen von 0,01—0,06 Grammion je Liter und für Kobaltkonzentrationen von 0,001 bis 0,006 Grammion je Liter folgen die Eichkurven dem Beerschen Gesetz. Zur Berechnung des Co-Gehalts der Probelösung ist die durch die Nickelsalzlösung hervorgerufene Teilextinktion abzuziehen. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode ± 5% für Nickel und ± 10% für Kobalt. K. Machner

V. V. Oščapovski[2] beschreibt ein chromatographisches Trennungsverfahren kleiner Nickelmengen von Kobalt, das auf der Adsorption des Nickels auf einer Dimethylglyoxim-Säule (H_2Dm-Säule) beruht, während Kobalt die Säule passiert. Man eluiert dann das Ni-Dimethylglyoximat mit verd. Salzsäure und bestimmt den Ni-Gehalt im Eluat colorimetrisch. *Ausführung.* Die zu prüfende Lösung, die etwa 10—20 μg Ni/ml enthält, wird mit Pufferlösung (Acetat-, auch Borat- oder Hydrogenphthalat-Puffer) auf den p_H-Wert 6—10 gebracht. Um die Ausscheidung eines rosa Co-Niederschlages im alkalischen Gebiet zu vermeiden, setzt man Weinsäure zu und Ammoniak bis zum p_H-Wert 9—10. Von dieser Lösung läßt man 2—5 ml mit der Geschwindigkeit von etwa 1 ml/min durch die Chromatographiersäule fließen, die eine 15—20 mm hohe feuchte H_2Dm-Schicht enthält. Man wäscht mit je 2—3 ml Wasser nach, bis das Filtrat farblos ist und kein Co mehr mit α-Nitroso-β-naphthol nachweisbar ist. Die Zone des $Ni(HDm)_2$ wird anschließend sofort mit 0,1 n Salzsäure ausgezogen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion (Methylrot) nachgewaschen. Das Ni-Filtrat mit seinen Waschwässern wird mit 10 ml einer frisch hergestellten, 3%igen Ammoniumpersulfatlösung sowie 2—3 ml 1%iger H_2Dm-Lösung in 5%igem Alkali versetzt und mit Alkalilösung alkalisch gemacht. Nach 10—15 min wird zur Marke aufgefüllt und mit Grünfilter colorimetriert. Zur Auswertung dienen Eichkurven (mit $NiSO_4$ hergestellt). Die Bestimmungsdauer beträgt etwa 1 Std. Zwar senkt Co die Empfindlichkeit, man kann jedoch mit Sicherheit 0,5 μg Ni im Beisein eines 5000fachen Co-Überschusses nachweisen. A. v. Wilpert

Platinmetalle. Nach M. A. el Guebely[3] kann *Ruthenium* in 10^{-2} bis 10^{-3} n Lösungen sehr genau nach der Isotopen-Verdünnungsmethode in $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-5} n Lösungen photometrisch bestimmt werden. Grundlage des ersten Verfahrens

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1897—1898 (1956). State College, Canyon, Tex. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 606—612 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lwow-Lemberg, Polytechn. Inst.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 580—584 (1956). Lab. Curie, Paris (Frankr.).

ist die anodische Oxydation (Gold als Anode, Zeichnung im Original) des Rutheniums in schwefelsaurer Lösung (4 mA/cm²). Das gebildete Rutheniumtetroxyd wird mittels eines Luftstromes in eisgekühlte konz. Salzsäure eingeleitet und nach der Destillation als RuO_2 gravimetrisch bestimmt. Als Korrektur für die nicht quantitative Destillation wird die Aktivität des zurückgebliebenen aktiven Rutheniums gemessen. Weiterhin läßt sich das Ruthenium zwischen 90 und 100° C (0,5—2 mA/cm²) kathodisch abscheiden. Durch Messung der Restaktivität in der Elektrolytlösung ist es nicht notwendig, die Abscheidung quantitativ durchzuführen. Die kathodische Abscheidung gelingt nicht, wenn die Wertigkeitsstufe höher als IV ist. Bei der photometrischen Bestimmung wird zunächst das Ruthenium in 4 n Schwefelsäure durch Einleiten eines Chlorstroms (10 min) zu Ru^{IV} oxydiert. Diese Lösung läßt man 1½ Std stehen und vertreibt dann das überschüssige Chlor durch vorsichtiges Erhitzen. Nach dem Abkühlen und Verdünnen gibt man 1 g Kaliumjodid hinzu, füllt bis zur Marke auf und mißt die Absorption des abgeschiedenen Jods bei 410 mμ. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen wird mit ± 3% angegeben. H. Specker

Iridiumsalze geben nach S. S. Berman und W. A. E. McBryde[1] mit Zinn(II)-chlorid in bromwasserstoffsaurer Lösung eine Gelbfärbung, die für eine *colorimetrische Bestimmung* des Iridiums geeignet ist. Das Beersche Gesetz gilt von 0,5 bis 3,0 ppm. Die anderen Platinmetalle müssen vor der Ir-Bestimmung entfernt werden, die Fällung von Rhodium geschieht nach dem Verfahren von A. D. Westland und F. E. Beamish[2] mit metallischem Antimon. — Auch einige andere Metalle stören, wenn sie in größerer Konzentration vorliegen. Erlaubte Konzentrationen (ppm): Ti^{IV}(6), Co(10), Cr^{III}(13), Fe^{II}(16), Ni(20), Cu^{II}(40), Sb^{III}(80); Au gibt einen Niederschlag. — *Ausführung.* Zu 5 ml der Probelösung gibt man 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure, erwärmt 10 min auf dem siedenden Wasserbad und versetzt dann mit 5 ml Zinn(II)-chloridlösung (25%ige Lösung von $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in konz. Bromwasserstoffsäure). Nach genau 2 min kühlt man mit fließendem Wasser ab, verdünnt im Meßkolben auf 25 ml und mißt die Absorption bei 402 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen eine Lösung der Reagentien. — Mußte die Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht werden, so kocht man den Rückstand mit 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure auf 1—2 ml ein, gibt dann 5 ml Bromwasserstoffsäure hinzu und verfährt weiter wie oben beschrieben. G. Denk

S. S. Berman, F. E. Beamish und W. A. E. McBryde[3] verwenden *zur colorimetrischen Iridiumbestimmung* die Farbreaktion mit *o-Dianisidin*. Bei $p_H > 3$ gibt Chloroiridat(IV) eine grüne Lösung, die rasch orange wird und beim Versetzen mit konz. Salzsäure in eine intensiv purpurfarbene beständige Lösung mit dem Absorptionsmaximum 530 mμ übergeht. Oxydationsmittel, andere Platinmetalle, ebenso Kupfer, Chrom und Nickel stören. Sie müssen vor der Iridiumbestimmung entfernt werden. — *Ausführung.* Man dampft die Probelösung nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und 1 ml 0,2%iger Kochsalzlösung zur Trockne ein, nimmt 3 mal in einigen Tropfen Salzsäure wieder auf und verdampft wiederum zur Trockne. Den Rückstand, der das Iridium in der 4 wertigen Form enthält, löst man in wenig Wasser, verdünnt auf 25 ml, entnimmt 5 ml und gibt diese in einen zweiten 25 ml-Meßkolben. Man setzt zum zweiten Meßkolben weiterhin zu: 1 ml 0,5%ige o-Dianisidinlösung in Aceton, 2 ml Pufferlösung (0,2 m an Essigsäure und an Natriumacetat, p_H 4,7) und 12 m Salzsäure bis zur Marke. Man photometriert bei 530 mμ gegen destilliertes Wasser. K. Brodersen

---

[1] Analyst **81**, 566—570 (1956). Univ. Toronto (Canada).

[2] Mikrochim. Acta **1956**, 1474; vgl. diese Z. **155**, 141 (1957).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 363—366 (1956). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

D. E. Ryan[1] empfiehlt zur *gewichtsanalytischen Bestimmung von Platin* die Verwendung von *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid* als Fällungsreagens. Die genannte Verbindung (die aus Dimethylanilin und Benzylchlorid leicht herzustellen ist) fällt Platin aus bromwasserstoffsauren Platin(IV)-bromidlösungen als orangefarbenen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 110° C die Zusammensetzung $[(CH_3)_2(C_6H_5)N(CH_2C_6H_5)]_2PtBr_6$ besitzt. — *Arbeitsweise.* Chlorid- oder nitrathaltige Platinlösungen werden zunächst mit NaBr oder Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Dann verdünnt man auf 100 ml und versetzt mit einer beliebigen Menge bromfreier konz. Bromwasserstoffsäure. Unter ständigem Rühren werden für je 10 mg Platin 5 ml 0,5%ige wäßrige Reagenslösung hinzugefügt. Man läßt das Reaktionsgemisch 3 Std bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird der Niederschlag durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit 0,1%iger Reagenslösung ausgewaschen und bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Umrechnungsfaktor auf Pt = 0,1776). — Andere Platinmetalle stören die Bestimmung und müssen vorher durch hydrolytische Fällung[2] entfernt werden. Das Filtrat der Fällung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Zerstörung von Bromat mit Salzsäure behandelt und anschließend mit Bromwasserstoffsäure erneut eingedampft. Man verdünnt den Eindampfrückstand, filtriert und führt die Bestimmung in der beschriebenen Weise fort. Blei stört die Pt-Bestimmung nicht, wenn das Löslichkeitsprodukt von $PbBr_2$ nicht überschritten wird. Die meisten basischen Metalle stören ebenfalls nicht. — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen ist der Fehler in den meisten Fällen nahezu gleich Null. K. Machner

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Literatur. E. Mundinger: *ABC des Molkereilaboratoriums. Anleitung zur Durchführung der gebräuchlichen Untersuchungsverfahren für Milch- und Milcherzeugnisse.* Zweite verbesserte und erweiterte Auflage, VIII, 336 Seiten mit 243 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Preis 28,50 DM.

Die zweite Auflage des Fachwerkes behandelt in umfassender Form die gebräuchlichen Untersuchungsverfahren für Milch- und Milcherzeugnisse, auch unter Einbeziehung neuzeitlicher Methoden. Allgemeine Gesichtspunkte über Planung und Einrichtung eines Laboratoriums, sowie Vorschriften zur Durchführung grundlegender Arbeitsmethodik wie z. B. Filtration, Extraktion, Kjeldahl-Methode, Chromatographie usw. leiten über zu dem eigentlichen milchwirtschaftlichen Teil. Hier werden die in der Praxis geübten Methoden für Milch-, Butter- und Quarkuntersuchungen zusammengestellt, wobei auf medizinische, bakteriologische, chemische und physikalische Fragen und Methoden eingegangen wird. Auch die gesetzliche Seite findet ausreichende Beachtung. Wesentlich bereichert wird der Stoff einerseits durch zahlreiche Abbildungen, die in der Mehrzahl gebräuchliche Apparate der Praxis wiedergeben. Andererseits werden in den abschließenden Kapiteln kurzgefaßte Übersichten gegeben zur bakteriologischen und mikroskopischen Betriebskontrolle (mit Schemata der Untersuchungsberichte) sowie zu den gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden. Im Anhang berichtet der Autor auf wenigen Seiten über elektronische Geräte im Laboratorium und streift ihre theoretischen Grundlagen. — In Molkerei- und anderen Laboratorien, die sich mit der

[1] Canad. J. Chem. **34**, 1683—1686 (1956). Dalhousie Univ., Halifax, Nova Scotia (Canada).

[2] Gilchrist, R., and E. Wichers: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vgl. diese Z. **109**, 123 (1937).

Untersuchung der Milch und Milchprodukte befassen, dürfte das durch seine Darstellung leichtverständliche und auf breiter Grundlage basierende Buch von großem Wert sein. Vor allem wird es auch durch seine zahlreichen Literaturangaben vorteilhaft ergänzt. R. Ritter

Zum papierchromatographischen Nachweis von Stärkesirup in Lebensmitteln entwickeln K. Täufel und A. Greiner[1] ein Verfahren, das auf dem Nachweis der in Stärkesirup enthaltenen artspezifischen höheren Oligosaccharide beruht. Wie bei anderen qualitativen und quantitativen Methoden wird die Empfindlichkeit und Genauigkeit des Verfahrens dadurch begrenzt, daß Art und Zusammensetzung des verwendeten Stärkesirups meist nicht bekannt sind. Wie an Hand der Chromatogramme von Obstsirup, Obstgelee, Kunsthonig und Marmelade mit wechselndem Stärkesirupzusatz gezeigt werden konnte, läßt sich jedoch ein 5%iger Zusatz von Stärkesirup eindeutig nachweisen. Durch Vergleich der Fleckenintensität der höheren Oligosaccharide auf den Chromatogrammen der Untersuchungsprodukte mit derjenigen bei definierten Stärkesirupzusätzen ist unter geeigneten Umständen eine angenäherte Stärkesirup-Gehaltsbestimmung auf 8—10% möglich, deren Empfindlichkeit durch photometrische Auswertung noch gesteigert werden kann. Wie Versuche mit Malzextrakt und Stärkesirup ergaben, ist eine chromatographische Unterscheidung dieser Produkte auf Grund der höheren Oligosaccharide nicht möglich, weil sie beide etwa dieselben enthalten, jedoch kann die im Malzextrakt in geringer Menge enthaltene Saccharose u. U. zum Nachweis von Malzextrakt in Stärkesirup herangezogen werden. — *Arbeitsvorschrift.* Von den zu untersuchenden Produkten (Gelee, Marmelade, Obstsirup, Kunsthonig usw.) wird eine 50%ige Aufschwemmung in Wasser hergestellt, kräftig geschüttelt und gegebenenfalls zur Klärung stehen gelassen oder filtriert bzw. zentrifugiert. 0,02 ml der klaren Lösung werden im Startpunkt auf das Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2040b bzw. Gessner und Kreuzinger WF1) aufgetragen und absteigend 4—5mal je 24 Std mit n-Butanol : Äthanol : Wasser (2 : 4 : 1,5) und 2mal mit Pyridin : n-Butanol : Wasser (4 : 2 : 1) nach der Methode der mehrfachen Entwicklung gemäß den Angaben von A. Jeanes, O. S. Wise und R. J. Dimler[2] entwickelt. Die Sichtbarmachung der Flecke erfolgt durch Besprühen mit dem von J. L. Buchan und R. T. Savage[3] angegebenen Reagens aus 5 Vol. einer 4%igen Lösung von Anilin in Äthanol und 5 Vol. einer 4%igen äthanol. Lösung von Diphenylamin, vermischt mit 1 Vol. sirupöser Phosphorsäure. Nach 10minutigem Erhitzen im Trockenschrank bei 90° C entstehen sehr kontrastreiche, tiefblaue Flecke auf weißem Untergrund, die sich besonders gut für photographische Aufnahmen eignen. Bei der angegebenen Arbeitsweise verbleiben die rascher wandernden Zucker, im Gegensatz zu ihrem Verhalten bei der zeitlich ausgedehnten einmaligen Entwicklung, noch auf dem Papier und die langsamer laufenden Saccharide werden auseinandergezogen. Bei Gegenwart von Stärkesirup sind neben den Flecken von Glucose und Maltose in Richtung zum Startpunkt (2—) 4 zusätzliche gut konfiguierte Flecke von Oligosacchariden sowie ein in den Startpunkt kontinuierlich übergehender Rest einwandfrei nachzuweisen. Farbstoffe stören praktisch nicht, da sie entweder am Startpunkt verbleiben oder nur ganz kurze Strecken wandern. H. R. Petri

Einen Beitrag zur mikrochemischen Weinanalyse leisten G. Gorbach und H. Pfrimer[4], indem sie das spez. Gewicht, den Alkoholgehalt und den Extrakt mit

[1] Stärke **8**, 223—227 (1956). Humboldt-Univ., Berlin.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 142 (1952).
[3] Analyst **77**, 401 (1952); vgl. diese Z. **139**, 211 (1953).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1774—1782. T. H. Graz (Österreich).

$^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ der sonst üblichen Substanzmengen in $^1/_4$ bis $^1/_6$ der Zeit in der amtlich vorgeschriebenen Genauigkeit bestimmen. Die *Bestimmung des spez. Gewichtes* erfolgt am einfachsten mittels der hydrostatischen Waage nach H. ZUKRIEGEL[1], kann aber auch mittels Wagepipetten durchgeführt werden. Die trockene Wagepipette läßt man vor dem Wägen 10 min im Waagekasten liegen. Zur Bestimmung des Wasserwertes, wozu mehrere Messungen erforderlich sind, saugt man das Wasser mit einem Gummischlauch an und stellt die Flüssigkeit durch Abtupfen mit Filterpapier auf die Marke ein. Nach 10 min langem Stehen im Waagekasten kann gewogen werden. Vor der Wägung der Pipette mit Wein ist ein Trocknen nicht erforderlich, wenn man sie dreimal mit einem $^1/_4$ ihres Volumens des zu untersuchenden Weines ausspült. Die Berechnung erfolgt in bekannter Weise. Zur *Bestimmung des Alkoholgehaltes* dient der in der Wagepipette befindliche Wein, der, quantitativ durch Nachspülen mit zusammen $^2/_3$ des Pipettenvolumens mit Wasser, in die Gorbachsche Mikrodestillationseinrichtung übergeführt wird. Man destilliert den Alkohol ab und bestimmt pyknometrisch die Dichte. Den Alkoholgehalt entnimmt man einer Tabelle. Zur *Bestimmung des Extraktgehaltes* wird der Rückstand der Destillation quantitativ in die vorher benutzte Wagepipette gebracht, das spez. Gewicht bestimmt und daraus in bekannter Weise der Extrakt ermittelt.

J. KOCH

Spektrophotometrische Bestimmung zugesetzter Fremdstoffe in Whisky. M. J. PRO und R. A. NELSON[2] setzen ihre Versuche zur Kennzeichnung von Whisky durch zugesetzte Fremdstoffe fort[3] und beschreiben jetzt eine Methode zur *Mikrobestimmung von Molybdän und Nickel in Whisky*. Das organische Material wird naß verascht, das Molybdän wird mit Kaliumthiocyanat und das Nickel mit Brom und Dimethylglyoxim spektrometrisch bestimmt. *1. Bestimmung von Molybdän.* 20 ml Whisky werden mit einer Mischung von 1 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml 60–70%iger Perchlorsäure und 5 ml konz. Salpetersäure in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas auf kleiner Flamme erhitzt, und nach beendeter Veraschung wird die Lösung auf etwa 1 ml eingeengt. Man gibt 10 ml Wasser zu, macht mit konz. Ammoniak gegen Phenolphthaleinlösung (0,5 g Phenolphthalein in 100 ml 0,1 n Natronlauge) alkalisch und entfernt den NH_3-Überschuß auf dem Dampfbad, ohne daß man bis zur Trockne eingeht. Der Rückstand wird abgekühlt und mit 4 ml 6 n Salzsäure versetzt. Die Lösung wird unter 3 maligem Nachspülen mit je 4 ml Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt, mit 2 ml konz. Salzsäure, 3 ml 10%iger Kaliumthiocyanatlösung (täglich frisch zu bereiten) und 5 ml Isoamylalkohol versetzt. Nach jedem Zusatz ist die Reaktionslösung gut zu mischen und zuletzt 30 sec zu schütteln. Die abgetrennte Isoamylalkoholausschüttelung wird über Glaswolle in ein 10 ml-Meßkolbchen filtriert und die wäßrige Phase nochmals 30 sec mit 4 ml Isoamylalkohol ausgeschüttelt. Man füllt die vereinigten Ausschüttelungen mit Isoamylalkohol zur Marke auf und mißt nach 15 min die Extinktion bei 465 mμ. *2. Bestimmung von Nickel.* 20 ml Whisky werden zur Trockne eingeengt (Dampfbad), nach Zugabe von 0,2 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml konz. Salpetersäure wird im bedeckten Becherglas 10 min über kleiner Flamme und anschließend nach Entfernen des Uhrglases bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Zum vollständigen Vertreiben der Schwefelsäure wird noch 10 min im Muffelofen bei 500° C gehalten. Die Asche wird in 10 ml Wasser aufgenommen (kochen). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 1 ml gesättigtem Bromwasser (100 ml Wasser werden mit 3 ml Brom geschüttelt und die Mischung über Nacht stehen

[1] Natur u. Techn. **1**, 22 (1950).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 945–951 (1956). Alcohol and Tobacco Tax Divis. Labor., Washington DC. (USA).

[3] Siehe M. J. PRO u. Mitarb.: vgl. diese Z. **155**, 206 (1957); **156**, 459 (1957).

gelassen) und anschließend mit 1 ml konz. Ammoniak gemischt. Darauf wird unter Rühren mit 1 ml 1%iger äthanolischer Dimethylglyoximlösung versetzt und in ein 25 ml-Meßkölbchen unter 3maligem Nachspülen mit 3 ml Wasser übergeführt. Es wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und die Extinktion bei 450 mμ gemessen. Zu jeder Bestimmung ist eine Analyse mit 20 ml Standardlösungen (1 ppm Mo bzw. Ni) und mit den reinen Reagentien (Blindwert) auszuführen. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0—25 μg Mo bzw. Ni erfüllt.

In einer weiteren Mitteilung geben M. J. Pro und R. A. Nelson[1] ein *spektrometrisches Bestimmungsverfahren für Citronensäure in Whisky* an. Unter Anlehnung an R. H. Ettinger, L. R. Goldbaum und L. H. Smith[2] wird die Citronensäure in Pentabromaceton übergeführt und die beim Erhitzen mit alkalischer Pyridinlösung entstehende Rotfärbung ausgewertet. Die Methode ist schnell und leicht durchführbar, noch wenige Milligramme lassen sich nachweisen. — *Ausführung.* 10 ml Whisky werden bis auf 2—3 ml (Dampfbad) eingeengt, quantitativ in ein 25 ml-Meßkölbchen übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. Nach 15 min langem Zentrifugieren mit 2000 U/min pipettiert man 10 ml der überstehenden Lösung in einen 25 ml-Meßzylinder (Glasstopfen!), den man im Eisbad (—15° C) kühlt. Gleichzeitig verdünnt man 10 ml einer frisch bereiteten Standard-Citronensäurelösung (1,0937 g Citronensäure-1-hydrat in 1 l 1 n Schwefelsäure gelöst $\cong$ 1000 ppm) auf 25 ml (Meßkölbchen) und pipettiert 10 ml in einen zweiten 25 ml-Meßzylinder. Nun gibt man nacheinander in jeden Zylinder (Eiskühlung!) 1,00 ml Schwefelsäure (25 ml konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und 0,25 ml einer 40%igen Metaphosphorsäurelösung und rührt um (Glasstab). Dann fügt man 0,5 ml 24%ige KBr-Lösung und 1,5 ml 6,5%ige $KMnO_4$-Lösung zu, mischt und läßt 10 min stehen. Das überschüssige Permanganat entfernt man mit 5%igem Wasserstoffperoxyd, ohne einen Überschuß anzuwenden und fügt 7 ml Heptan zu. Man schüttelt nun um (1 min), stellt die Meßzylinder in das Eisbad zurück, um sie nach wenigen Minuten noch einmal 30 sec zu schütteln. Nachdem sich die Phasen getrennt haben, pipettiert man 5 ml der Heptanphase in ein Gemisch von 2,5 ml 30%iger Kalilauge und 5 ml Pyridin, schüttelt 30 sec und erhitzt das Ganze 4 min auf 80° C (Wasserbad). Man kühlt sofort (Eisbad) und zentrifugiert 10 min lang mit 2000 U/min. Die Heptanphase wird möglichst vollständig abgesaugt. 3 ml der Pyridinphase werden mit 2 ml absolutem Alkohol gemischt, die Extinktion dieser Lösung wird innerhalb von 10 min bei 535 mμ gemessen (Blindversuch). Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0—20 μg Citronensäure/ml Originalprobe erfüllt.

J. Koch

Über den mikroskopischen Nachweis von Apfelmark in Konfitüren und Marmeladen hat H. Ludwig[3] eingehende Untersuchungen angestellt. Nach einem Bericht über Untersuchungsmethoden, die sich als ungeeignet erwiesen haben, empfiehlt der Verf. die Doppelfärbung nach Oetker mit einer Mischung von Methylenblau- und Rutheniumrotlösung, mit der eine viel intensivere Färbung als mit einem Farbstoff allein erzielt wird, da damit zugleich zwei Verbindungen (Pektinstoffe und Cellulose), vielleicht auch noch andere Stoffe reagieren. Apfelmarkzellen werden blaßblau, deutlich blau bis blauviolett angefärbt, während die Fruchtmarkzellen der meisten anderen Obstarten rot oder rotviolett gefärbt werden. Die Methode gestattet in der Mehrzahl der Fälle eine Differenzierung und Erkennung von bis zu 2%

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 952—957 (1956). Alcohol and Tobacco Tax Divis. Lab. Washington, DC. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **199**, 531 (1952); vgl. diese Z. **143**, 392/3 (1954).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 327—335 (1956). Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Freiburg i. Br.

Apfelmark. Größe, Form und Inhalt der betreffenden Fruchtmarkzellen müssen zur Begutachtung herangezogen werden. Eine auch nur annähernde quantitative Bestimmung ist nicht möglich, weil die Doppelfärbung nicht spezifisch ist. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 40 mg der von Früchtchen oder Nüßchen befreiten Probe werden mit verdünnter wäßriger Jodlösung vermischt und bei etwa 100facher Vergrößerung mikroskopiert. Bei Vorhandensein von gut konturierten eirunden oder ovalen Zellen, deren Inhalt sich ganz oder teilweise blau färbt, besteht Verdacht auf Apfelmarkzusatz. Bei Zusätzen von 2% sind in jedem Gesichtsfeld ohne Anstrengung vereinzelte stärkehaltige Markzellen festzustellen, falls ein stärkereiches Mark zugesetzt worden ist. Bei positivem Ausfall der Reaktion werden etwa 50 g Untersuchungsmaterial in heißem Wasser gelöst, filtriert (Müllergaze oder notfalls Faltenfilter) und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser ungefärbt abläuft. Der Filterrückstand wird in dünner Schicht unter einer Binocularlupe oder einem Binocularmikroskop mit dem Lupenobjektiv auf Schalenbestandteile, Zellverbände der äußersten Mesocarpschichten sowie Fragmente des Kerngehäuses durchsucht, die bei stärkerer Vergrößerung identifiziert werden. Ist keine Stärke oder sind nur Spuren davon nachzuweisen, füllt man die Glaskuppe eines Zentrifugenglases von etwa 17 ml Fassungsvermögen mit dem zu untersuchenden Material, übergießt mit der Farbstoffmischung (wäßrige Lösung gleicher Teile 0,06% Rutheniumrot [Schuchart 9876] und 0,02% Methylenblau [Merck 6040]), wobei das Glas zu etwa einem Drittel gefüllt wird, verteilt die Probe gründlich in der Farblösung, läßt 10 min einwirken, schleudert ab und wäscht nach Abgießen der überstehenden Farblösung mit etwa 15 ml destilliertem Wasser aus. Nach nochmaligem Zentrifugieren und Abgießen der überstehenden wäßrigen Farblösung wird der Rückstand bei 100facher Vergrößerung mikroskopiert. Sind blaßblaue, deutlich blaue bis blau-violette eiförmige oder runde Parenchymzellen, die einzeln oder in Ketten auftreten, ohne angestrengtes Suchen zu erkennen, so ist die Anwesenheit von Apfelmark in größerer Menge anzunehmen. Der Befund ist dann durch Auffinden der angeführten Bestimmungselemente in der aus 50 g bereiteten Gewebeanreicherung zu bestätigen. Stark gefärbte Erzeugnisse, z. B. Kirschkonfitüre, Heidelbeermarmelade oder sehr stark künstlich gefärbte Zubereitungen werden gegebenenfalls vor dem Färben ausgewaschen. H. R. Petri

Die Bestimmung des Stärke- und Trockensubstanzgehaltes von Kartoffeln mit Hilfe des spezifischen Gewichts besitzt für die weiterverarbeitende Industrie erhebliches Interesse. Die dafür angegebenen Tabellen haben zu Unstimmigkeiten geführt, die L. Gisiger und A. Metzger[1] angeregt haben, der Beziehung zwischen spezifischem Gewicht und Stärke- bzw. Trockensubstanzgehalt der Kartoffel nachzugehen. Die Bestimmung des Gewichts wurde an einer Menge von 5 kg durch Ermittlung des Gewichts in Luft und in Wasser vorgenommen. Trockensubstanz und Rohstärke wurde in folgender Weise bestimmt: 2—3 kg Kartoffeln werden in kleine Stängelchen geschnitten. Davon werden 500 g in einem Mixgerät homogenisiert. Noch während die breiartige Masse im Mixgerät umläuft, werden je 20 g davon für die Trockensubstanzbestimmung und Stärkebestimmung in Porzellanschälchen eingewogen. Für die Bestimmung der Trockensubstanz wird zuerst 6 Std bei etwa 60° C und dann 5 Std bei 105° C getrocknet. Zur Stärkebestimmung wird die 20 g-Einwaage mit 100 ml 1,315%iger Salzsäure in einen 200 ml-Meßkolben gespült. Man erwärmt genau 15 min in einem lebhaft siedenden Wasserbad unter mehrmaligem Umschwenken in den ersten 3 min. Man versetzt dann mit etwas kaltem dest. Wasser, kühlt auf 20° ab, fällt die Eiweißstoffe mit etwa 10 ml

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **75**, 204—216 (1956). Agrikulturchem. Vers.-Anst. Liebefeld-Bern (Schweiz).

4%iger Phosphorwolframsäure und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Nach Durchschütteln wird filtriert und im Filtrat die Polarisation bestimmt. Der Stärkegehalt wird aus der im 20 cm-Rohr ermittelten Drehung durch Multiplikation mit 2,5589 erhalten (bei Verwendung von 20 g und Auffüllen auf 200 ml). Die an 122 Werten durchgeführte statistische Behandlung ergab für Trockensubstanz und Stärke eine geradlinige Abhängigkeit vom spez. Gewicht. Die Regressionsgleichungen lauten: % Trockensubstanz = 191,33 × spez. Gew. — 185,143 (mittlerer Fehler des Einzelwertes ± 0,69%), % Rohstärke = 175,295 × spez. Gew. — 173,286 (mittlerer Fehler des Einzelwertes ± 0,58%). Die danach aufgestellten Kurven zur Berechnung des Trockensubstanz- und Stärkegehaltes aus dem spez. Gewicht ergeben vor allem für die niedrigeren Gehalte Abweichungen von den bekannten Tabellen nach Maercker-Foth. L. Acker

Ein Verfahren zum Nachweis von antiseptischen quaternären Ammoniumbasen (Dodecyldimethyl-benzylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid) in Milch, Obstsäften, Bier und Wein beschreiben I. Garcia und J. Couerbe[1]. Die Methode besteht aus einer Extraktion und anschließendem Chromatographieren. — *Ausführung.* Ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Probe wird mit gleichen Volumenteilen Butanol extrahiert und die organische Phase nach einstündigem Kontakt mit der wäßrigen abgetrennt. Wenn eine Anreicherung nützlich erscheint, engt man die Butanollösung im Vakuum ein. Das Chromatographieren wird mit einer Mischung aus Benzol-Pyridin-Essigsäure-Wasser im Verhältnis 80 : 80 : 2 : 8 ausgeführt. Bei Fruchtsäften und Weinen werden gleichzeitig gewisse Pigmente mit extrahiert, die jedoch die Auswertung des Chromatogrammes nicht stören, da sie mit der Lösungsmittelfront wandern. Bei Wein und Bier können die quaternären Ammoniumbasen nur vor der Klärung hinzugegeben werden; ihr Gehalt muß ebenfalls vor der Klärung ermittelt werden, da sie durch den Klärprozeß fast vollständig entfernt werden können. Die untere Nachweisgrenze liegt in der Größenordnung von 5 μg. D. Jentzsch

Über eine recht empfindliche Nachweisreaktion von Rohrzucker in Trockenmilch berichtet L. S. Malowan[2]. Der Nachweis beruht darauf, daß Ketosen (Fructose, Sorbose) mit einer salzsauren Lösung von 3-Methylindol fast unmittelbar eine Blaufärbung geben, während Glucose viel langsamer reagiert und Galaktose und Mannose überhaupt keine Färbung hervorrufen. Rohrzucker gibt die Färbung infolge Gegenwart freigesetzter Fructose. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g Trockenmilch werden in 100 ml Wasser gelöst, zur Ausfällung des Caseins versetzt man mit konz. Salzsäure und zentrifugiert das Casein ab. Dann werden 2 ml des Milchserums zu einer Emulsion von 100 mg 3-Methylindol in 5 ml Salzsäure gegeben. Bei positivem Ausfall der Probe tritt Blaufärbung auf, die sich in Chloroform mit blauvioletter Farbe ausschütteln läßt. H. R. Petri

Vitamine. *Die Trennung von Vitamin A-Alkohol und Vitamin A-Estern* nahmen E. Kaiser und B. M. Kagan[3] papierchromatographisch vor. Die besten Erfahrungen wurden mit dem Fließmittel Isopropanol-Wasser (1 : 1) gemacht. Es wurde absteigend gearbeitet unter Verwendung des Papiers Munktell Nr. 20. Eine vorherige Imprägnierung war nicht notwendig. Die Proben wurden in Petroläther gelöst und auf die Papierstreifen aufgetragen. Die Trennung nahm 3—4 Std in Anspruch. Nach

[1] Chim. analytique **38**, 410—412 (1956). Faculté de Médecine et de Pharmacie, Algier.

[2] Milchwissenschaft **11**, 468—469 (1956). Univ. Panama (R. P.).

[3] Arch. Biochem. Biophysics **63**, 118—121 (1956). Medic. Res. Inst., Michael Reese Hosp., Chicago, Ill. (USA).

Trocknen der Streifen in warmer Luft wurden die Flecken durch Besprühen mit einer gesättigten Lösung von $SbCl_3$ in Chloroform sichtbar gemacht. Mit dieser Technik konnten 1—2 μg der Vitamin A-Verbindungen getrennt werden. Von diesen Verbindungen wandert Vitamin A-Alkohol am schnellsten, das Palmitat wandert überhaupt nicht, der Aldehyd dagegen fast so schnell wie der Alkohol und die Wanderungsgeschwindigkeit des Acetats liegt zwischen derjenigen des Alkohols und des Palmitats. *Zum Vitamin A-Nachweis im Serum* mischt man die 2—3 μg Vitamin A entsprechende Probe mit dem gleichen Volumen Äthanol, extrahiert dreimal mit je dem doppelten Volumen Petroläther, verdampft die vereinigten Extrakte zur Trockne und nimmt mit der kleinstmöglichen Petroläthermenge auf. Vor der Chromatographie setzt man einige Tropfen 5%iger Tween 20-Lösung (Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat) zu. L. Acker

Zur Schnellbestimmung des Thiamins in wäßriger Lösung empfiehlt Ju. M. Ostrovskij[1] folgende *Arbeitsweise*. 0,5 ml der (mit 0,2%iger Salzsäure verdünnten) Prüflösung werden mit 0,5—0,8 ml einer alkalischen Hexacyanoferrat(III)-lösung unterschichtet [1 ml 2%ige Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ in 10 ml 30%iger Natronlauge]. In einem engen Bündel ultravioletter Strahlen ist bei geeigneter optischer Anordnung ein fluorescierender Ring zu beobachten; die Empfindlichkeit beträgt 0,01 μg Thiamin in 1 ml entsprechend einer Verdünnung von 1:100000000. Eine Anwendung zur *Bestimmung des Thiamins im Blut* ist mit geringen Abänderungen möglich. Zur Bestimmung im Harn ist das Verfahren infolge Anwesenheit vieler anderer fluorescierender Stoffe im Harn nicht geeignet. A. v. Wilpert

Für die polarographische Bestimmung der L-Ascorbinsäure in Pflanzenmaterial extrahiert man die Probe nach Untersuchungen von J. Sedlák[2] mit einer Acetatpufferlösung von p_H 4,7, aus welcher der Luftsauerstoff zunächst durch Sättigen mit Stickstoff entfernt worden ist. Bei den meisten Gemüsearten und bei Obst genügt einmaliges Ausschütteln mit der Pufferlösung, um 95—99% der vorhandenen Ascorbinsäure in Lösung zu bringen, bei Spinat, Petersilie, grünen Bohnen, Erbsen und einigen anderen Gemüsearten ist wenigstens 3maliges Ausschütteln erforderlich. Bei raschem Arbeiten in luftfreier Lösung und in CO_2-Atmosphäre besteht keine Gefahr, daß die Ascorbinsäure oxydiert wird. Die Anwendung von Stabilisatoren (Metaphosphorsäure, Oxalsäure) erübrigt sich. Metaphosphorsäure würde auch einen ungünstigen Einfluß auf die Polarographie ausüben. Die Auswertung der Polarogramme kann nach der Methode der Standardzusätze erfolgen oder auch mit Eichkurven (Geraden), die durch Auflösen von Ascorbinsäure direkt in den Pflanzenextrakten, also nicht im reinen Grundelektrolyten gewonnen werden. Die Richtungskonstanten der Eichkurven hängen von dem Ausmaß der Verdünnung des Pflanzensafts mit der Acetatpufferlösung ab. Die Verdünnung soll wenigstens 1 : 1, bei Kohlrabisäften wenigstens 1 : 2 betragen. Anwesende SH-Verbindungen (Glutathion usw.) werden aus dem Pflanzenmaterial schwerer extrahiert als die Ascorbinsäure. Bei dem angewendeten polarographischen Verfahren[3] stören die SH-Verbindungen die Bestimmung der Ascorbinsäure nicht. A. Kurtenacker

K. Blaim[4] gibt folgende einfache Methode zur *Bestimmung von Tocopherol (Vitamin E) in Pflanzenmaterial* an. Die mit Sand verriebene Einwaage wird

[1] Laborat. Delo **1956**, H. 2, 9—12 [Russisch]. Stadtkrankenhaus Polotzk.

[2] Chem. Zvesti **10**, 626—635 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Endokrinol. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR).

[3] Zuman, P.: vgl. diese Z. **138**, 299 (1953); **146**, 296 (1955).

[4] Roczniki Nauk rolniczych. Ser. A, **73**, 145—151 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Biochem. Lab. IHAR.

in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben unter Nachspülen mit 5 ml Methanol eingebracht. Die Einwaage ist so zu bemessen, daß sie wenigstens 50 μg Vitamin E entspricht; im Falle eines Öles soll sie 3 g nicht überschreiten. Der Schliffkolben wird mit einem Rückflußkühler versehen, der Inhalt wird vermischt und binnen 5 min auf 60–70°C erwärmt. Durch den Kühler setzt man 15 ml methanolische n Kalilauge zu und verseift auf dem Wasserbad bei 60–70°C 15 min lang unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Nach dem Auskühlen der Lösung auf 40°C gießt man 50 ml Methanol durch den Kühler zu, vermischt durch kräftiges Schütteln und dekantiert die Flüssigkeit in einen 500 ml-Scheidetrichter ab. In den Erlenmeyer-Kolben gibt man nochmals 25 ml Methanol, schüttelt und dekantiert erneut. Man wiederholt den Vorgang solange, bis zur Extraktion 100 ml Methanol verbraucht sind. In den Scheidetrichter fügt man etwa 150 ml Petroläther und schüttelt kräftig aus. Nachdem sich die Phasen abgetrennt haben, versetzt man mit 15 ml Wasser und schüttelt wieder. Erst danach trennt sich die Methanolschicht gänzlich von der Petrolätherschicht. Die erstere entfernt man und wäscht die Petrolätherlösung mit je 20 ml Wasser, bis das Waschwasser nicht mehr gegen Phenolphthalein alkalisch reagiert. In der Regel genügt dreimaliges Waschen. Die gewaschene Petrolätherlösung trocknet man mit entwässertem Natriumsulfat, vertreibt den Petroläther unter vermindertem Druck in CO_2-Atmosphäre, löst das zurückbleibende Öl in 5 ml Benzol und behandelt diese Lösung im wesentlichen weiter nach dem Verfahren von A. Emmerie und C. Engel[1]. Man bringt die Lösung also auf eine Adsorptionssäule (15 mm $\varnothing$, 15 mm Höhe) von zerkleinerter Rejowiec-Erde (Floridinerde), die man mit etwas Benzol wäscht. Sobald der Benzolspiegel sich der Schichtoberfläche nähert, gießt man die benzolische Lösung des Extraktes auf und reguliert seine Durchlaufgeschwindigkeit auf etwa 20 Tropfen je Minute. Hierauf bringt man 20 ml reines Benzol zum Auswaschen des Tocopherols aus der Säule auf. Die Schichtoberfläche muß immer von Benzol bedeckt bleiben. Das Eluat wird in CO_2-Atmosphäre unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand löst man in etwa 10 ml absolutem Äthanol; diese Lösung versetzt man im 25 ml-Meßkölbchen mit 1 ml einer 0,2%igen Lösung von Eisen(III)-chlorid in absolutem Äthanol, vermischt gründlich und fügt 1 ml 0,5%ige 2,2'-Dipyridyl in absolutem Alkohol zu. Nach Auffüllen des Kölbchens zur Marke beläßt man 5 min und mißt dann die rotgefärbte Flüssigkeit im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50. Die Auswertung erfogt an Hand einer Eichkurve, die mit äthanolischer Tocopherollösung, 100 mg in 100 ml Äthanol, im Bereich 50—1000 μg/25 ml aufgestellt wird Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 2%.

H. Freytag

Zur Bestimmung des Piperingehaltes von Pfeffer zieht L. A. Lee[2] die Farbreaktion des durch Einwirkung von Schwefelsäure aus der Methylendioxygruppe des Piperins gebildeten Formaldehyds mit Chromotropsäure (4,5-Dioxy-2,7-naphthalindisulfosäure) heran. Das Verfahren ist eine Modifikation der Arbeitsweisen von C. E. Bricker und H. R. Johnson[3] bzw. von M. Beroza[4]. — *Ausführung.* 0,5 g Pfeffer werden in einem 250 ml-Meßkolben durch 3stündiges Behandeln mit etwa 100 ml siedendem Alkohol extrahiert. Nach Abkühlen, Auffüllen zur Marke und Filtrieren werden in zwei 25 ml-Meßkolben A und B je 1 ml des filtrierten Extraktes pipettiert. Ein 3. Meßkolben C erhält 1 ml Äthanol.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1391 (1938); **58**, 283, 895 (1939); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1621–1623 (1956). Eastern Utilization Res. Branch, USDA, Philadelphia 18, Pa. (USA).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 400 (1945).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1970 (1954); vgl. diese Z. **150**, 311 (1956).

Zu A und C gibt man 0,5 ml einer frisch bereiteten, 25%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Chromotropsäure, darauf in jeden der 3 Kolben 10 ml konz. Schwefelsäure und mischt durch. Man erhitzt die Kolben in einem siedenden Wasserbad 30 min lang, wobei man nach 1—2 min den Stopfen lose aufsetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur füllt man mit konz. Schwefelsäure zur Marke auf, mischt gut durch und mißt die Extinktionen der Lösungen in den Kolben A und B bei 580 mμ. Die Lösung C dient als Blindlösung für A und konz. Schwefelsäure als Blindlösung für B. Unter Zugrundelegung der Extinktion von 1 μmol Piperin (oder Formaldehyd) in 25 ml von 0,660 errechnet sich der Gehalt an Piperin in Prozenten zu 10,81 (A—B)/Einwaage, wobei A und B die Extinktionen der Lösungen A und B sind. — Isomere des Piperins wie Chavicin, die ebenfalls in Pfeffer vorkommen, reagieren in gleicher Weise. Da aber diese Substanzen neben Piperin nur in geringer Menge vertreten sind und an der Schärfe des Pfeffers teilhaben, wird dadurch die Brauchbarkeit der Methode, so weit sie die Bestimmung des würzenden Prinzips zum Ziele hat, nicht eingeschränkt. L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. H. Kretschmar, *Hefe und Alkohol sowie andere Gärungsprodukte. Handbuch der Gärungstechnik unter Berücksichtigung des gesamten Apparatewesens und neuer Analysenvorschriften.* XVI, 648 Seiten mit 176 Abbildungen und 3 Tafeln. Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg, 1955. Preis 66,— DM.

Das neue Handbuch gibt durch Einbeziehung von Grenzgebieten einen guten Überblick über den Stand unserer Kenntnisse auf dem gärungstechnischen Gebiet, unter Berücksichtigung der Entwicklungsabschnitte der letzten drei Jahrzehnte. Ausgehend von der Theorie der alkoholischen Gärung stellt Verf. alle wichtigen Verfahren dar, die zur Gewinnung von Hefe und Alkohol eine Rolle spielen. Dabei werden auch eingehend die Rohstoffe erörtert, deren chemische Zusammensetzung in tabellarischen Übersichten wiedergegeben ist. Diverse Alkoholgärverfahren, die Sulfitablaugevergärung und die Holzverzuckerung schließen sich daran an. Das der technischen Bedeutung entsprechend kürzere Kapitel über Spezialgärverfahren (u. a. Milch-, Essig-, Citronensäurevergärung, Mannit-, Glyceringewinnung) führt zu den Mikroorganismen. Bei ihrer Darstellung liegt der Schwerpunkt in der Züchtung (einschließlich der Nährmedien) im technischen Maßstab, mit einem kurzen Ausblick zur mikrobiologischen Antibiotica- und Therapeuticasynthese. Weiter seien erwähnt die Abschnitte über die Gewinnung von Vitaminen (besonders der B-Gruppe) und Enzymen (u. a. Diastase, Invertase, Co-Zymase, Peroxydase), Behandlung bzw. Verbesserung von Hefe und die Alkoholgewinnung. Zu letzterer werden Verfahren und Apparate für Destillation (einschließlich azeotroper D.) und Rektifikation angegeben. Begrüßenswert ist die Wiedergabe ausgewählter, teils neuer Analysenvorschriften, die für manche Substanzen durch Angabe mehrerer Methoden recht ausführlich dargestellt sind. Wenige Seiten zum Betriebs- und Abwasser runden das Werk ab. Einer späteren Auflage müßte es vorbehalten bleiben, das besonders für diesen Industriezweig bedeutungsvolle Reinwasserproblem zu erweitern. Wesentlich bereichert wird der Inhalt durch Beifügung zahlreicher, teils schematischer Abbildungen, die sich hauptsächlich auf Apparate und Verfahren beziehen. — Das Handbuch hilft auf gärungstechnischem Gebiet eine literarische Lücke schließen und wird infolge seiner Vielseitigkeit nicht nur Fachleuten, sondern auch Chemikern, Pharmazeuten, Biologen und Technikern eine vorzügliche Informationsquelle sein. R. Ritter

Spurenanalyse von Verunreinigungen in Edelgasen. Nach M. Servigne, P. Guérin de Montgareuil und D. Dominé[1] lassen sich sehr kleine Mengen (bis 1 ppm) Stickstoff und Wasserstoff in Edelgasen durch *Anregung mit Zentimeterwellen* bestimmen. Dies geschieht durch ein Magnetron bei kontinuierlicher Entladung mit schwacher Leistung. Die Anregungsenergien der beobachteten empfindlichen N_2-Banden liegen in der Nähe der Ionisationsenergie oder der Anregungsenergie der metastabilen Anregungszustände der Edelgase. Daraus wird geschlossen, daß die Anregung der Spuren durch Stöße zweiter Art geschieht. Die Vorteile des Verfahrens sind folgende: 1. Es tritt keine Verschmutzung durch Elektrodenmaterial ein. 2. Durch Änderung der Schichtdicke kann die Selbstabsorption der im Überschuß vorhandenen Gase verstärkt werden; dadurch tritt die schwache Intensität der Spurenlinien besser hervor. 3. Die Entladungen sind sehr gleichförmig. Für die Analyse selbst sind weniger als 100 ml erforderlich; die Dauer der Analyse beträgt nur einige Minuten. — Die Eichung geschieht mit Gasmischungen bekannten Gehaltes. Als Vergleichsverfahren wird die Absorption des Stickstoffs an Titanschwamm herangezogen. Die Arbeit enthält ferner eine schematische Darstellung der Einfüllapparatur.

H. Specker

Wasseruntersuchung. Das vereinigte „*A. B. C. M. — S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents*" beschreibt in der vorliegenden Mitteilung[2] die Probenahme und die physikalische Untersuchung von gewerblichen Abwässern[3]. Industrielle Abwässer ändern ihre Zusammensetzung oft sehr rasch und stark. Es ist dann notwendig, entweder zu bestimmten Zeiten Proben zu entnehmen und jede gesondert zu analysieren oder, falls es nur auf einen Durchschnittswert ankommt, die Proben zusammenzugießen und gemeinsam zu analysieren. Besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordern die Probenahme von Wässern, die gelöste Gase, leicht oxydierbare Bestandteile oder nicht mischbare Flüssigkeiten enthalten. — Die erste allgemeine Untersuchung erstreckt sich auf die Messung der Farbe, der Temperatur, des p_H-Wertes (elektrometrisch oder colorimetrisch) der Durchsichtigkeit, die Bestimmung der suspendierten Teilchen (durch Filtrieren oder Zentrifugieren), des Abdampfrückstandes und der gelösten festen Stoffe. Die Durchführung der Probenahmen und der einzelnen Bestimmungen wird genau beschrieben.

A. Kurtenacker

Eine weitere Mitteilung[4] des „*A. B. C. M. — S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents*" betrifft geeignete Methoden zur *Bestimmung von Chrom, Blei und Selen* in Wasser. — Zur *Chrombestimmung* oxydiert man nach der Zerstörung der organischen Substanzen zum Chromat und bestimmt photometrisch mit Diphenylcarbazid. *Blei* wird mit Dithizon aus cyanidhaltiger, ammoniakalischer Lösung nach Zerstörung der organischen Substanzen extrahiert. Vorher müssen aus saurer Lösung die störenden Metalle extrahiert werden. Die Bleidithizonatlösung wird photometriert. Zur *Selenbestimmung* wird das Selen als Bromid aus der von organischen Substanzen befreiten Probe abdestilliert, in Wasser als selenige Säure aufgefangen, mit Ascorbinsäure reduziert und photometriert. Die Einzelheiten der Verfahren sind im Original sehr genau beschrieben.

K. Brodersen

Zur Bestimmung von Nitrat in Frischwasser reichern A. D. Westland und R. R. Langford[5] die Salpetersäure vor der colorimetrischen Bestimmung mit Strychnidin

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **242**, 2827—2830 (1956).

[2] Analyst **81**, 492—498, 616 (1956).

[3] Frühere Mitteilung siehe Analyst **81**, 59 (1956); vgl. diese Z. **154**, 190 (1957).

[4] Analyst **81**, 607—614 (1956).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1996—1998 (1956). Opcongo Limnological Lab. Whitney, Ontario (Canada).

durch eine Behandlung des Wassers mit einem Anionenaustauscher an. Anwesendes Nitrit wird durch Sulfanilsäure zerstört. — *Vorschrift für den Ionenaustausch.* Amberlite IR-4 B (p.a.) in Cl-Form wird in Säulen von 0,8 cm Durchmesser in einer Höhe von 8 cm verwendet. Die Säule muß mit einem Auslauf aus einem Syphonrohr von 0,5 mm innerem Durchmesser versehen werden, um Rückdiffusion zu vermeiden. Zum Auswaschen wird Wasser benutzt, das nach einer Destillation eine Säule mit Amberlite IR-4 B in OH-Form passiert hat. Die Wasserprobe wird durch 0,01 n Essigsäure oder Natriumhydrogencarbonat auf p_H 5—7 eingestellt, und der Chloridgehalt wird erforderlichenfalls durch Natriumchloridzusatz auf mindestens 0,001 m gebracht. Mit einer Geschwindigkeit von 1—1,5 ml/min läßt man die Lösung durch die Säule laufen. Die Säule wird mit 25 ml des anionenfreien Wassers gespült. Das Nitrat wird durch 45—50 ml 1%ige Natriumchloridlösung eluiert, und das Eluat auf 50,0 ml aufgefüllt. Um die Säule für die nächste Analyse vorzubereiten, wird sie mit 500 ml anionenfreiem Wasser gewaschen. — *Vorschrift für die colorimetrische Bestimmung* nach B. M. G. Zwicker und R. J. Robinson[1]. *Reagentien und Eichkurve.* Strychnidin-Lösung wird hergestellt durch Auflösen von 320 mg Reagens in 1 l konzentrierter Schwefelsäure mit niedrigem Nitratgehalt. Zur Bereitung von Sulfanilsäurelösung werden 600 mg in 70 ml heißem Wasser gelöst. Nach Zusatz von 20 ml heißer, konzentrierter Salzsäure wird auf 100 ml verdünnt. Eine Standard-Nitratlösung wird hergestellt durch Auflösen von 722 mg Kaliumnitrat p.a. in 1 l Wasser unter Zusatz von 1 ml Chloroform. Die Lösung enthält 100 ppm Nitrat-N. Zur Aufstellung der Eichkurve werden Teile dieser Lösung auf einen Gehalt von 0,1—1,0 ppm N verdünnt, auf einen Gehalt von 1% Natriumchlorid eingestellt und auf 5 ml verdünnt. — *Bestimmung.* 5 ml des Eluates aus dem Austauscher (mit etwa 0,1—1,0 ppm Nitrat-N) werden in einem Colorimeterrohr mit 0,4 ml Sulfanilsäurelösung vermischt und 10 min stehen gelassen. In ein anderes Colorimeterrohr werden 5,4 ml Strychnidinlösung eingefüllt. Das Reagens wird schnell aber sorgfältig in die Probelösung eingegossen und dann die Mischung mehrere Male hin und her gegossen. Man läßt die Färbung sich während 20 ± 1 min entwickeln und mißt sie mit einem 540 mμ-Filter. Die Proben sollen vor hellem Licht geschützt werden. Bei Einhaltung der Vorschrift werden gute Ergebnisse erzielt.

R. Klement

Eine neue spektrophotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Chloridmengen [in Wässern] unter Verwendung der Quecksilberrhodanidmethode wird von I. Iwasaki, S. Utsumi, K. Hagino und T. Ozawa[2] beschrieben. Chloride reagieren mit $Hg(SCN)_2$ unter Bildung von $HgCl_2$ und SCN^-, das in salpetersaurer Lösung mit Eisenalaun eine rotorange gefärbte Verbindung bildet, deren Absorptionsmaximum bei 460 mμ liegt. Die Intensität der Färbung wird durch Dioxan wesentlich verstärkt. Die Färbung ist nach Ablauf von 10 min konstant. Da sie temperaturabhängig ist, müssen die colorimetrische Bestimmung und die Aufstellung einer Eichkurve unter gleichen Bedingungen erfolgen. Der Blindwert ist niedrig und konstant. Die Methode ist für Konzentrationen zwischen 0,05 und 80 ppm durchführbar. Das Beersche Gesetz ist aber nur zwischen 2 und 50 ppm erfüllt. Der Fehler beträgt für Konzentrationen zwischen 5 und 80 ppm ± 1%, für Konzentrationen zwischen 0,05 und 5 ppm ± 0,05 ppm Cl. Störende Substanzen sind nur Br^-, SCN^-, J^-, CN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BrO_3^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Gewöhnlich sind diese Stoffe aber nicht in natürlichen Wässern vorhanden. — *Arbeitsweise. Bestimmung für Konzentrationen zwischen 3 und 80 ppm Chlorid:* Man versetzt 2,5 ml Probelösung mit 1 ml Eisenalaunlösung (8 g/100 ml 6 n Salpetersäure) und 3 ml $Hg(SCN)_2$-Lösung [100 mg

[1] J. Marine Res. (Sears Foundation) **5**, 214 (1944).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 860—864 (1956). Tokyo Inst. of Technol., Tokyo.

$Hg(SCN)_2$ in 100 ml einer Mischung aus 9 Volumina Dioxan + 1 Volumen absoluten Alkohol] und mißt die Absorption der Lösung nach 10 min Stehen in einem Beckman Modell DU Spektrophotometer bei konstanter Temperatur in 10 mm-Küvetten bei 460 mμ. *Bestimmung für Konzentrationen zwischen* 0,05 *und* 5 *ppm Chlorid*: Man vermischt 5 ml Probelösung mit 1 ml Eisenalaunlösung (8 g/100 ml 6 n Salpetersäure) und 1,5 ml $Hg(SCN)_2$-Lösung [100 mg $Hg(SCN)_2$ in 100 ml einer Mischung aus 2 Volumina Dioxan + 1 Volumen Alkohol] und mißt die Färbung wie oben, aber in 100 mm-Küvetten. HILDEGARD PLUSKAL

D. M. ZALL, D. FISHER und M. Q. GARNER[1] beschreiben eine ähnliche *spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von sehr kleinen Chloridmengen (0,5 mg/Liter) in Wasser*. Man versetzt mit Quecksilber(II)-rhodanidlösung und bestimmt die in Freiheit gesetzten SCN^--Ionen mit Eisen(III). Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 5% und besser. Es stören Bromionen. Kleine Mengen an F^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-} und PO_4^{3-} stören nicht. — *Ausführung*. Man versetzt 10 ml der Wasserprobe in einem 50 ml Meßkolben mit 5 ml 60%iger Perchlorsäure, 1 ml 0,07%iger Quecksilber(II)-rhodanidlösung (gesättigte wäßrige Lösung) und 2 ml Eisen(III)-perchloratlösung (siehe unten) und füllt zur Marke auf. Nach 10 min photometriert man bei 460 mμ gegen eine gleichbehandelte Lösung bekannten Gehaltes. — *Herstellung der Eisen(III)-perchloratlösung:* Man löst 14 g Eisendraht in verdünnter Salpetersäure, fügt 120 ml Perchlorsäure zu und dampft bis zum Auftreten von Nebeln ein. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 1 Liter. K. BRODERSEN

Zur Bestimmung von flüchtigen Ölen in Nutzwasser benutzt man nach J. G. SHERRATT[2] die Adsorption an Aktivkohle, wäscht das adsorbierte Öl mit definierten Mengen Aceton aus und erhält durch Verdünnung mit der wäßrigen, schwefelsauren Lösung eines Netzmittels stabile Suspensionen, deren Trübungen dem Ölgehalt proportional sind und die photometrisch oder visuell anhand von Eichungen ausgewertet werden. Man berechnet das Ergebnis, falls das vorliegende Öl auf Grund seines Geruches identifizierbar ist, durch Eichung mit entsprechenden Vergleichsubstanzen oder bezieht willkürlich auf einen festgelegten Standard und drückt das Ergebnis z. B. in mg Ceresin/l Wasser aus. Bei Kenntnis des vorliegenden Öls lassen sich auf diese Weise bis zu 3 mg Öl/l Wasser mit etwa $\pm$ 10% Fehler bestimmen. Bezieht man auf einen Standard, so liegt der Fehler, da die Trübungen verschiedener Öle z. T. um 100% und mehr differieren, zwar höher, jedoch innerhalb einer für laufende Kontrolluntersuchungen tragbaren Grenze. Als „flüchtige Öle" werden neutrale, wasserdampfflüchtige und acetonlösliche Substanzen, wie z. B. Nitrobenzol, miterfaßt. Nicht erfaßt werden hingegen Phenole. Schwefel, sowie organische Schwefelverbindungen stören nicht, falls weniger als 1000 mg/l vorliegen. Unvollständig bestimmt werden relativ gut wasserlösliche Substanzen, wie Benzol. Der Gesamtölgehalt läßt sich, nach Entfernung des flüchtigen Öls (von Dieselöl werden nur etwa 20—30% erfaßt), durch eine Petrolätherextraktion des Rückstandes ermitteln. — *Ausführung*. Die Wasserproben[3] werden in 1 l-Standflaschen aufbewahrt, an denen der Flüssigkeitsspiegel markiert wird. Man gießt die Probe in den etwa 1,5 l fassenden Destillationskolben (Abb. 1) und wäscht die Wand des Vorratsgefäßes, zur Entfernung etwa anhaftender Ölspuren, mehrmals mit ungefähr 2,5 ml Aceton aus. Die mit den acetonischen Waschwässern

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1665—1668 (1956). U.S. Naval Engng. Exper. Stat., Annapolis, Md. (USA).

[2] Analyst **81**, 518—525 (1956). Public Analysts Lab., Flag Lane, Warrington, Lancs. (England).

[3] Zur Probennahme in Öl führenden fließenden Gewässern vgl. Analyst **81**, 492 (1956); vgl. diese Z. **157**, 292 (1957).

vereinigte Probelösung versetzt man bis etwa p_H 10 mit Natriumhydroxydlösung und leitet bei geschlossener Apparatur unter mäßigem Kochen Luft ein, wobei die Luftblasen gerade noch zählbar sein sollen. An den seitlichen Kolbenhals ist ein Liebigkühler angeschlossen, dessen oberes Ende mit einem mit Aktivkohle gefüllten Absorptionsröhrchen verbunden ist. Zur Füllung verwendet man für 3—15 mg Öl/l 0,2 g, für mehr als 15 mg Öl/l Wasser 1 g Aktivkohle. Nachdem das Aceton übergetrieben ist (wenn sich keine Acetontropfen mehr im Kühler bilden), wird noch 10 min unter Luftdurchleiten erhitzt. Anschließend wäscht man das

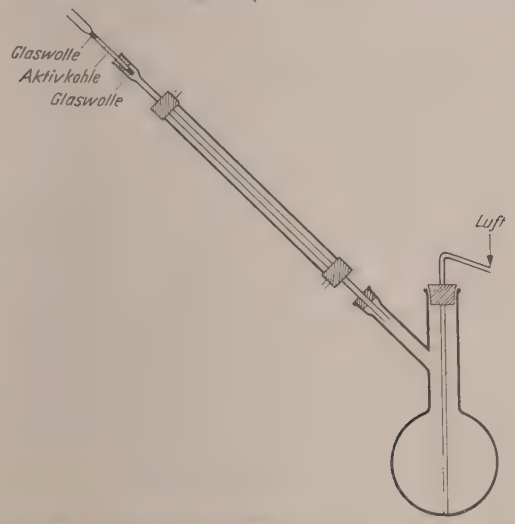

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von flüchtigen Ölen in Nutzwasser nach SHERRATT

Aktivkohleröhrchen tropfenweise mit Aceton aus, sammelt genau 2,0 ml Acetonextrakt in einem graduierten Reagensglas und verdünnt mit schwefelsaurer Teepollösung auf 10 ml (Netzmittellösung: 1 ml konz. Schwefelsäure + 1 ml Teepol/1 l Wasser, vor Gebrauch auf 5—10° C abgekühlt). Man vergleicht die Trübung visuell oder photometrisch mit Eichlösungen, die man wie folgt bereitet: Aus einer Lösung von 1,0 ml „flüchtigem Öl" (z. B. Petroleum, D 0,73) in 100 ml Aceton gibt man 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 und 2,0 ml in graduierte Reagensgläser, ergänzt auf genau 2,0 ml mit Aceton und verdünnt mit saurer Teepollösung auf 10 ml. — Liegen 12—40 mg flüchtiges Öl/l vor, so verfährt man wie beschrieben mit folgenden Ausnahmen: Das mit 1 g Aktivkohle gefüllte Adsorptionsröhrchen wird mit Aceton in 1 ml-Portionen ausgewaschen. Nachdem 5,0 ml Acetonextrakt in einem 50 ml Meßzylinder aufgefangen worden sind, verdünnt man mit saurer Teepollösung auf 50 ml. Zur Eichung verwendet man 1, 2, 3, 4 und 5 ml der 1%igen (Volumen) acetonischen Öllösung und verdünnt auf 50 ml. Falls mehr als 40 mg flüchtiges Öl vorliegen, wäscht man mit Aceton bis zu einem definierten Volumen aus und führt die Bestimmung in einem aliquoten Teil in der beschriebenen Weise durch. Zur Bestimmung des Gesamtölgehaltes säuert man nach Entfernen des flüchtigen Öls mit Salzsäure oder Essigsäure an und extrahiert zweimal mit Petroläther. Die vereinigten Extrakte werden mit wenig Wasser gewaschen, über 2 g Natriumsulfat getrocknet und in einen gewogenen Kolben filtriert. Man destilliert das Lösungsmittel ab, trocknet

den Rückstand und wägt. Anschließend löst man den Rückstand in neutralem Alkohol und titriert freie Fettsäuren mit 0,02 n Natriumhydroxydlösung. Auf diese Weise lassen sich neutrales flüchtiges Öl, nichtflüchtiges Öl, freie Fettsäuren und fettsaure Salze in einer Probe bestimmen.

Eine halbquantitative Bestimmung von 1-Butanol und Äthylcellosolve in Abwässern führen D. H. Feldman und J. C. Cavagnol[1] mit Hilfe eines einfachen Farbtestes mit Sudan III (1-[p-Phenylazo]-phenylazo-2-naphthol) durch. Der in Wasser praktisch unlösliche Indicator löst sich in Gegenwart von Alkalien in geringen Mengen in Äthylcellosolve mit violetter, in 1-Butanol mit roter Farbe. Diese Eigenschaft kommt nach Versuchen der Verff. Sudan III und nicht der orangefarbenen Verunreinigung zu, welche andererseits als färbende Komponente bei der Verwendung des Farbstoffes als Lebensmittelfarbe erkannt worden ist[2]. Durch Farbvergleich mit Lösungen bekannter Zusammensetzung lassen sich 1-Butanol und Äthylcellosolve auf ± 0,2% (absolut) bestimmen. Der günstigste Konzentrationsbereich liegt für jede Substanz zwischen 0 und 1%. Bei höheren Konzentrationen verdünnt man entsprechend. Um die Störung durch organische Basen auszuschalten, destilliert man die mit Säure versetzte Probe. Dabei übergehende, ebenfalls störende Fettsäuren entfernt man durch Abkühlen und Filtrieren des Destillates. Andere Lösungsmittel, falls in mit Cellosolve bzw. 1-Butanol vergleichbarer Konzentration vorhanden, stören nicht. — *Ausführung.* Man destilliert 10 ml Probe mit 10 ml 2 n Schwefelsäure und sammelt 10 ml Destillat, das notfalls filtriert wird. In einem 10 ml-Becherglas befeuchtet man 7 g Sudan III-Reagens [0,02 g Sudan III (mindestens 90%ig) werden mit 200 g Natriumchlorid (p. a.) verrieben, mit weiteren 500 g Kaliumcarbonat (p. a., wasserfrei) homogen vermischt und vor Feuchtigkeit geschützt] möglichst gleichmäßig mit 2 ml Destillat. Beim Aufsaugen der Flüssigkeit mit einer Pipette beobachtet man den Farbwechsel bzw. die Extraktion des Farbstoffes. Man rührt die Mischung langsam mit einem dünnen Glasstab und achtet wiederum auf die Farbe bzw. die Farbstoffextraktion. In Abwesenheit von 1-Butanol(I) und Äthylcellosolve(II) tritt weder Farbwechsel noch Extraktion ein. Spuren von (I) verursachen eine geringe rote Extraktion, die beim Mischen verschwindet, von (II) Violettfärbung der Mischung ohne Extraktion. Bei 0,2–0,5% (I) extrahiert man beim Mischen stabile rote Kügelchen, bei (II) stabile violette „Tupfen". 0,5—1,0% (I) ergeben große rote Tröpfchen, (II) große violette Tröpfchen. Zum Vergleich bereitet man sich um je 0,2% unterscheidende Lösungen, die 0,0–1,0% (I) und (II), sowohl getrennt als auch in Mischung enthalten. Gehalte > 1,0% täuschen u. U. einen sehr geringen Gehalt vor. Beim Verdünnen mit Wasser tritt dann aber Farbvertiefung ein. K. Gassner

Den Nachweis von anionischen synthetischen Reinigungsmitteln in verflüssigten Schäumen und Oberflächenwässern führen A. A. Rosen, F. M. Middleton und N. W. Taylor[3] durch Anreicherung mit Aktivkohle und IR-Spektroskopie durch. Die mit Chloroform gut gereinigte Kohle wird 30 min mit dem verflüssigten Schaum geschüttelt. Dann eluiert man mit Chloroform und 95%igem Alkohol und weist die Reinigungsmittel, anionische oberflächenaktive Agentien (Surfactants), hauptsächlich vom Alkylbenzolsulfonsäuretyp, durch Aufnahme von IR-Spektren nach, wobei man sogar einige verschiedene Arten unterscheiden kann. Werden gleichzeitig andere organische Stoffe extrahiert, so kann die gesuchte Substanz möglicherweise nicht im Spektrum nachgewiesen werden. Man muß sie dann mit einem

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1746—1748 (1956). Amer. Cyanamid Co., Pearl River, N. Y.

[2] Werner, H. J., and J. F. Christman: Stain Technol. **27**, 93 (1952).

[3] J. Amer. Water Works Assoc. **48**, 1321—1330 (1956). Robert A. Taft San. Eng. Center, USPHS, Cincinnati, Ohio.

kationischen oberflächenaktiven Agens verbinden. Dazu eignet sich Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Man verwendet die genaue äquivalente Menge, was durch Bromphenolblau als Indicator erreicht wird. Für quantitative Bestimmungen kann die Methode nicht verwendet werden, da die Alkoholextraktion in einigen Stunden nur einen Bruchteil (15–28%) der anwesenden Substanz erfaßt. – *Arbeitsweise. Extraktion und IR-Methode*: Man schüttelt 250 ml kondensierten Schaum oder eine ähnliche Probe 30 min mit 10 g Aktivkohle, filtriert und trocknet über Nacht. Bei vollständiger Adsorption schäumt das Filtrat nicht mehr. Man extrahiert die Kohle dann 10 Std mit Chloroform und 8 Std mit 95%igem Alkohol. Zur IR-Untersuchung wird ein Teil der alkoholischen Lösung eingeengt und auf einem Film eingetrocknet. *Komplexbildung*: Bei Anwesenheit störender organischer Stoffe löst man 0,5 g des Alkoholextraktes in 2 mal 5 ml heißem Alkohol, verteilt in 500 ml heißem Wasser und extrahiert mit 50 ml Chloroform, das man verwirft. Dann entnimmt man 100 ml der wäßrigen Probe und stellt beiseite. Zu dem Rest gibt man 75 ml Chloroform, 2 Tropfen 1%ige Bromphenolblaulösung, 4 Tropfen 85%ige Phosphorsäure und gesättigte $NaHCO_3$-Lösung bis zum Umschlag des Indicators und 1 ml im Überschuß. Nun läßt man mit geringen Anteilen CTAB-Lösung (200 ppm) bis zum Auftreten einer Blaufärbung in der Chloroformschicht reagieren. Dann schüttelt man mit den beiseitegestellten 100 ml Lösung, um jeden Überschuß an CTAB in der Chloroformschicht zu beseitigen, wäscht mit Wasser, trocknet über wasserfreiem Na_2SO_4 und dampft auf 2 ml ein. HILDEGARD PLUSKAL

Zur Bestimmung von Mengen unter 0,01% an Kohlenstoff in Natrium überführen L. P. PEPKOWITZ und J. T. PORTER II[1] das Natrium in das Sulfat, oxydieren den Kohlenstoff auf nassem Wege zu Kohlendioxyd, dessen Menge nach einem früher beschriebenen Verfahren[2] volumetrisch bestimmt wird. Die Methode ist auf ± 0,001% genau. Es wird nur der elementare Kohlenstoff und nicht der gesamte Kohlenstoff des Natriums erfaßt. — *Ausführung.* Man bringt die Natriumprobe in kleinen Stücken im Stickstoffstrom mit Wasser zur Reaktion, neutralisiert die Natronlaugelösung mit 5 m Schwefelsäure, fügt 10% der Säure im Überschuß zu, dampft bis fast zur Trockne ein und bringt alles bei noch laufendem Stickstoffstrom mit einem Oberflächenverdampfer zur Trockne. Die Probe wird jetzt in einem Verbrennungsapparat gebracht und dort in einer Sauerstoffatmosphäre nach Versetzen mit 5 ml VAN SLYKE-Verbrennungsmischung[3] (13 g CrO_3 + 85 ml Phosphorsäure + 165 ml rauchende Schwefelsäure mit 15% SO_3) 5 min lang gekocht. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte leitet man in einen Gasometer und bestimmt den Kohlendioxydgehalt nach der Methode von L. P. PEPKOWITZ und W. D. MOAK[2]. K. BRODERSEN

Eine gravimetrische Schnellbestimmung des Aluminiums als Oxinat in Kupferlegierungen mit mindestens 0,5% Al läßt sich nach D. A. DETMAR und H. C. VAN ALLER[4] dadurch ermöglichen, daß man die Fällung aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcyanid, Tartrat und Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) durchführt, wodurch Cu, Zn, Sn, Fe, Mn, Pb, Ni und Co maskiert werden. – *Ausführung.* Die Probe mit etwa 5–40 mg Al löst man mit 15 ml 4 n Salpetersäure und 15 ml 4 n Salzsäure, gibt 30 ml 50%ige Weinsäurelösung hinzu und stellt mit 7 n Ammoniak p_H 7–8 ein. Dann setzt man zur klaren, kalten Lösung für je 100 mg Einwaage 1 g Na_2SO_3 und 2 g KCN hinzu und verdünnt so stark, daß in 100–125 ml 5 g KCN gelöst sind. Man versetzt mit 10 ml ÄDTA-Lösung (10 g in

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1606–1607 (1956). Gen. Electric. Co., Schenectady, N.Y.
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1022 (1954); vgl. diese Z. **146**, 66 (1955).
[3] D. D. VAN SLYKE und J. FOLCH: J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940).
[4] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1429—1432 (1956).

100 ml 1 + 9 verdünntem Ammoniak), kocht 3 min, läßt in der Wärme die Reagenslösung (5 g Oxin + 20 ml 2 n Salzsäure in 100 ml) zutropfen, erhitzt unter Umrühren bis dicht unterhalb des Siedepunktes, filtriert bei 70° C durch Glasfiltertiegel Nr. 3, wäscht mit 100 ml 0,1 n Ammoniak und trocknet bei 135° C zur Gewichtskonstanz. — Die Menge der benötigten Oxinlösung errechnet sich nach $x = 0{,}02\ V + 1/3a$, wobei V das Volumen der Fällungslösung und a die Milligramme Al bedeuten. G. Denk

Eine flammenphotometrische Bestimmungsmethode von Gallium im Konzentrationsbereich von 0,05% bis 10% in Kupfer-Gallium-Legierungen beschreiben V. W. Meloche und B. L. Beck[1]. Dazu werden 0,1 g Probenmaterial in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und auf 100 ml bzw. 1 l aufgefüllt, je nachdem, ob der Galliumgehalt zwischen 1% und 10% oder unterhalb 1% liegt. 0,04% Sterox SE (Monsanto Chemical Co) werden zugesetzt, um die Bildung von Luftblasen in der Capillare zu vermeiden. Diese Lösungen, die jeweils bis zu 10 ppm Gallium enthalten, werden flammenphotometrisch untersucht. Die Verff. benutzen ein Beckman-DU-Flammenphotometer mit Multiplierzusatz Modell 4300 und dem Wasserstoffbrenner 4020. In das Flammenphotometer ist zusätzlich ein 66 MΩ-Arbeitswiderstand eingebaut. Außerdem haben die Verff. eine genauere Einstellung der Dunkelstromkompensation sowie eine zusätzliche Kompensationsmöglichkeit für den Flammenuntergrund vorgesehen. Gemessen wird die Intensität der Galliumlinie 417,2 mμ. Da bei Anwesenheit von Kupfer durch erhöhte Kontinuumstrahlung die Galliumlinienintensität angehoben wird, setzen die Verff. den Eichproben Kupfergehalte von 995 ppm bzw. 95 ppm zu, die den mittleren Gehalten der zu untersuchenden Proben entsprechen. Die Beeinflussung durch Kupfer wird mit abnehmender Spaltbreite kleiner. Neben dem Einfluß des Kupfers wird auch der Einfluß von Eisen, Aluminium, Zink, Indium und Thallium untersucht. In Gegenwart von 500 ppm Eisen werden statt 10 ppm bzw. 50 ppm flammenphotometrisch 24 ppm bzw. 65 ppm Gallium ermittelt. Allerdings ist die Intensitätszunahme oberhalb 50 ppm Eisen dem Eisengehalt linear proportional. Der Einfluß von Aluminium und Indium liegt in derselben Richtung, ist aber bedeutend schwächer. 500 ppm dieser Elemente lassen die Galliumkonzentration um 1—2 ppm höher erscheinen. Thallium übt keinen Einfluß aus, und Zink senkt etwas die Intensität. Änderungen in der Acidität bis zu 0,5 n Salzsäure und Salpetersäure bleiben ohne Auswirkung. Die Abweichungen der flammenphotometrischen von den wahren Werten liegen bei 0,01% absolut im Bereich von 0 bis 1% und bei 0,1% absolut im Bereich von 1% bis 10%. F. Rosendahl

Zur colorimetrischen Bestimmung des Aluminiums mit Aluminon in Aluminiumkorrosionsprodukten entfernen C. Groot, R. M. Peekema und V. H. Troutner[2] den Korrosionfilm bei 90—120° C mit einer Lösung aus 2% Chromsäure und 5% Phosphorsäure. Um Aluminium von den Chromat- und der Hauptmenge der Phosphationen abzutrennen, kann es mit Ammoniak als Phosphat ausgefällt werden. Rascher lassen sich die Chromationen mit einem Anionenaustauscher entfernen. Bei einer Konzentration von mindestens 170 ppm Al stört der Phosphorsäuregehalt des Lösungsmittels nicht. Die Genauigkeit beträgt ± 3%. — *Ausführung.* Die Lösung mit 2—40 mg Al verdünnt man auf das sechsfache, neutralisiert mit Ammoniak auf p_H 5—5,5, filtriert am nächsten Tag vom ausgeschiedenen Niederschlag und wäscht mit Wasser, bis das Filtrat frei von Chromat ist. Den

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1890—1891 (1956). Univ. Madison 6, Wis. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1571—1576 (1956). Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. (USA).

Rückstand löst man mit vier 5 ml-Portionen Salzsäure (1:1) von Filter und Becherglas und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. — Zu einem aliquoten Teil mit 10 bis 40 μg Al gibt man 25 ml der Reagenslösung (s. unten) und 2 ml 2%ige Mercaptoessigsäure und verdünnt auf 50 ml. 30,0 ± 0,5 min nach Zugabe des Reagenses mißt man die Absorption der roten Lösung bei 530 $m\mu$ in einer 5 cm-Zelle gegen eine Blindlösung aus den Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur Abtrennung des Chromats mit einem Anionenaustauscher gibt man einen aliquoten Teil der Lösung mit 0,1 bis 40 mg Al und einer Konzentration von mindestens 170 ppm durch das Harz und wäscht mit 3mal 10 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben. — Die Reagenslösung erhält man aus 136 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$, 57 ml Eisessig und 0,160 g Ammoniumaurintricarboxylat (= Aluminon). Die Mischung wird zum Liter verdünnt und in dunkler Flasche aufbewahrt. Sie kann nach 3 Tagen verwendet werden. — Zur Darstellung der Mercaptoessigsäurelösung verdünnt man 5,0 ml der 95%igen Säure auf etwa 100 ml, stellt mit Ammoniak pH 4,7 ein und verdünnt auf 250 ml. Die Lösung muß in dunkler Flasche aufbewahrt und alle 5 Tage frisch bereitet werden. G. Denk

Zur Bestimmung von Antimon in Indiumantimonid empfehlen M. C. Bachelder und P. M. Sparrow[1] den Schmelzaufschluß der Probe mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Schwefel. — *Arbeitsweise.* 400 mg der feingemahlenen Probe werden mit der 6fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Teilen Natriumcarbonat und Schwefel innig gemischt. Man schmelzt im bedeckten Porzellantiegel zunächst bei kleiner Flamme, steigert dann allmählich die Temperatur, bis der überschüssige Schwefel vollständig verbrannt ist (etwa 2 Std sind für einen sorgfältigen Aufschluß erforderlich), läßt abkühlen und löst die Schmelze in einem 200 ml-Berzeliusbecher mit 20 ml 12 n Salzsäure. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, wird der Tiegel entfernt und mit 12 n Salzsäure gewaschen. Man gibt 300 mg Kaliumchlorid zu der Lösung und erhitzt zur vollständigen Vertreibung des Schwefelwasserstoffs 15 min auf dem Dampfbad. Anschließend wird das Reaktionsgemisch portionsweise mit kleinen Mengen Kaliumchlorat versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Man verkocht das Chlor, spült die heiße Lösung ohne den ausgeschiedenen Schwefel mit 12 n Salzsäure in einen sauberen Berzeliusbecher über, verdünnt mit 12 n Salzsäure auf 65 ml, erhitzt erneut zum Sieden und bestimmt den Antimongehalt der Lösung nach der von W. W. Scott[2] angegebenen jodometrischen Methode. Der Titrationsendpunkt wird visuell oder potentiometrisch ermittelt. Die Genauigkeit des beschriebenen Verfahrens (bei potentiometrischer Endpunktbestimmung) wird für 200 mg Antimon mit ± 0,2% angegeben. K. Machner

Zur Bestimmung kleiner Mengen Thallium in Blei schlagen E. N. Castells und A. H. Guerrero[3] die Fällung als TlJ aus Ammoniumacetatlösung vor. Tl kann noch in der Verdünnung 1:50000 qualitativ erkannt und in einem Mindestgehalt von 0,4% quantitativ bestimmt werden. Die Fällung des Thalliums mit H_2O_2 aus alkalischer Lösung ist weniger geeignet. — *Ausführung.* Man stellt eine neutrale oder schwach essigsaure, bis 20%ige Lösung der Probe her. Man fügt Ammoniumacetat bis zu einer 30%igen Konzentration zu, erwärmt auf 80° C und versetzt mit 10%iger KJ-Lösung, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Man kühlt ab, filtriert, wäscht dreimal mit 15%iger Ammoniumacetatlösung, dann mit 5 ml 1%iger KJ-Lösung und zum Schluß mit 10 ml 80%igem Alkohol, trocknet bei 110° C und wägt.

Irmgard Pfitzer

[1] Analyt. Chemistry **29**, 149—150 (1957). Univ. Chicago, Ill. (USA).

[2] Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., vol. I, p. 75, Van Nostrand, New York, 1925.

[3] An. Asoc. quím. argent. **44**, 104—108 (1956). Univ. Buenos Aires (Argentinien).

Zur bromatometrischen Bestimmung von Antimon in Hartblei modifizieren E. G. Brown, I. P. Forshaw und T. J. Hayes[1] die von R. M. Black[2] angegebene Methode. Es können Gehalte bis zu 12% Antimon erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* Bei einem Antimongehalt von 3% (6%; 12%) werden 3 g (1,5 g; 0,75 g) der Legierung in einer frisch bereiteten Mischung von 10 ml Wasser, 10 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 5 ml Eisessig (D 1,05) gelöst. Nach Zugabe von 25 ml Salzsäure (D 1,18) erhitzt man 10 min auf dem Dampfbad, versetzt mit 50 ml 10 Vol-%iger Schwefeldioxydlösung, digeriert weitere 15 min auf dem Dampfbad und kocht nach Verdünnen mit 50 ml Wasser bis zum Vertreiben des Schwefeldioxyds (mindestens 15 min). Die warme Lösung wird mit 0,1 n Kaliumbromatlösung titriert, wobei man in der Nähe des Endpunktes 3 Tropfen einer 0,02%igen Lösung von Methylrot in 60%igem Alkohol zusetzt und langsam weiter bis zur Entfärbung titriert. Für genaue Bestimmungen ist ein Blindwert mit reinem Blei anzusetzen. — Die Zeit für eine Einzelbestimmung beträgt 50 min, der Fehler liegt bei 0,011% abs. Störungen durch andere Elemente wurden nicht untersucht. H. Garschagen

Die colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Titanlegierungen mit 0,25 bis 1,0% Be führen L. C. Covington und M. J. Miles[3] mit dem von F. A. Vinci[4] vorgeschlagenen 4-(p-Nitrophenylazo)-orcin in gepufferter alkalischer Lösung durch. Das Reagens wird in 0,1 n Natronlauge gelöst und die rotbraune Färbung in einer 0,4 n, mit Borat und Citrat gepufferten Natronlauge entwickelt. Mg, Zn, Cu, Ni, Fe, Cr und Ca werden mit Tetranatriumäthylendiamintetraacetat (Tetranatrium-ÄDTA) maskiert; die Störung durch Ti wird ebenfalls mit diesem Reagens unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd vermieden. V und Mo bilden bei dem herrschenden p_H-Wert keine gefärbten Peroxyde. F^-- und BF_4^--Ionen stören. — *Ausführung.* 5 g der Probe löst man in Salzsäure (1:1) oder 20%iger Schwefelsäure, verdünnt auf 100 ml und verwendet davon einen aliquoten Teil, der 0,05—0,6 mg Be und nicht mehr als 5 mg Mg, 20 mg Ca, 10 mg Fe, 35 mg Al und 100 mg Ti enthält. Man verdünnt auf 15 ml, versetzt mit 15 ml 3%iger Wasserstoffperoxyd- und 5 ml Tetranatrium-ÄDTA-Lösung (1 Vol 47%ige wäßrige Lösung mit 3 Vol Wasser verdünnt) und stellt mit Lauge oder Salzsäure auf p_H 5,5 ein. Nach 5 min gibt man 10 ml Pufferlösung (116 g Citronensäure + 58,7 g wasserfreies Natriumborat + 210 g NaOH im Liter) und nach weiteren 5 min genau 10 ml der Reagenslösung (s. unten) hinzu und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Nach 10 min mißt man die Absorption bei 515 mμ gegen eine Blindlösung der Reagentien. Mit bekannten Mengen Be wird eine Eichkurve aufgestellt. — *Reagenslösung.* Man löst 0,150 g 4-(p-Nitrophenylazo)-orcin durch 5stündiges Rühren in 500 ml 0,1 n Natronlauge und filtriert anschließend durch Asbest. In dunkler Flasche ist die Lösung einen Monat haltbar. G. Denk

Zur Bestimmung von Magnesium und Eisen in Titan und seinen Legierungen empfehlen L. M. Budanova, L. A. Neenaševa und T. V. Matrosova[5] das folgende Verfahren, bei dem Magnesium mit Paranitrobenzolazoresorcin (Magneson I) und Eisen mit o-Phenanthrolin colorimetrisch erfaßt werden. — *Magnesiumbestimmung.* Zur Lösung der Probe wird Wasserstoffperoxyd verwendet; die gelbe Farbe der Pertitansäure stört nicht, weil Titan in der vor der Bestimmung stark alkalisch gemachten Lösung in eine farblose Peroxydverbindung übergeht. Die Nachweis-

[1] Metallurgia (Manchester) **55**, 45—47 (1957). British Enka, Ltd., Aintree (Engld.).

[2] Analyst **75**, 166 (1950); vgl. diese Z. **134**, 63 (1951/52).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1728—1730 (1956). Titanium Metals Corp. of America, Henderson, Nev. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1580 (1953); vgl. diese Z. **143**, 47 (1954).

[5] Zavodskaja Laborat. **22**, 1419—1421 (1956).

empfindlichkeit für Magnesium beträgt mindestens 0,2 mg/l Mg; zur colorimetrischen Bestimmung eignet sich der Konzentrationsbereich von 0,2—8 mg/l Mg. — *Analysengang.* Man löst 1 g Titan oder Legierung mit einem Mg-Gehalt von 0,025–1,0% in 75 ml destillierter Salzsäure, wobei sich das Volumen der Lösung nicht verringern soll. Man filtriert in einen 250 ml-Meßkolben, füllt auf, bringt 2 ml der Lösung in ein graduiertes Gefäß, versetzt mit 1—2 ml Wasser und 10 Tropfen Perhydrol und fügt dann tropfenweise 2%ige Ätznatronlösung bis zur Entfärbung der Lösung zu. Hierauf werden 2 ml einer 0,001%igen Magneson I-Lösung (als Lösung in 2 n NaOH), 8—10 Tropfen 20%ige Natronlauge und Wasser bis auf 10 ml zugegeben. Die erhaltene Färbung vergleicht man mit einer Skala, die durch Lösen der reinen Mg- und Ti-Salze bereitet wurde. Die Vergleichslösung ist nicht haltbar. — Zu photocolorimetrischen Bestimmungen eignet sich das Verfahren nicht, da Magneson I selbst und sein Reaktionsprodukt mit Magnesiumoxydhydrat ähnliche Absorptionskurven besitzen. Fe und Cr bis zu 0,3% stören nicht; bei höheren Gehalten sind sie bei der Herstellung der Eichskala zu berücksichtigen. — *Eisenbestimmung.* Bei einem Eisengehalt von 0,02—3,0% ist die colorimetrische Methode die rationellste. Nach dem Lösen in Salzsäure wird Ti^{3+} (violett) mit Hydroxylamin zu Ti^{4+} (farblos) oxydiert, während Fe als Fe^{2+} verbleibt. Am günstigsten für die Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin ist der p_H-Wert 3–4. Die nach der bisher üblichen Schwefelwasserstoff- und nach der colorimetrischen Methode gefundenen Eisenwerte stimmen überein. — *Analysengang.* 1 g Legierung löst man in der Wärme in 75 ml destillierter Salzsäure und hält das Volumen konstant. Man filtriert, wäscht den geringen Rückstand 5–6mal mit destilliertem Wasser und füllt auf 250 ml auf. 10 ml bringt man in einen 100 ml-Meßkolben, setzt 2 ml einer 10%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung hinzu und neutralisiert mit Na-acetat gegen Kongopapier bis zur rotvioletten Farbe. Dann gießt man 10 ml einer 0,25%igen wäßrigen o-Phenanthrolinlösung hinzu und füllt auf. Nach 15—20 min photocolorimetriert man die erhaltene Farbintensität mit einem Grünfilter und vergleicht mit einer Eichskala. W. Böhm

Zur Titanbestimmung in Titanerzen und Titanmetall benutzen H. V. Malmstadt und Ch. B. Roberts[1] das vor einiger Zeit beschriebene Gerät zur Ausführung automatischer spektralphotometrischer Titrationen[2, 3]. Das in der Probenlösung enthaltene Titan(IV) wird mit einem Cadmiumreduktor zu Titan(III) reduziert und mit einem gemessenen Überschuß einer Eisen(III)-chloridlösung umgesetzt, die dann mit wenig Leukomethylenblau als Indicator versetzt wird. Der Leukofarbstoff wird durch das überschüssige Eisen(III) zum Methylenblau oxydiert, dessen Extinktion bei 665 mμ als Meßgrundlage dient. Am Endpunkt der anschließenden Titration des Eisenüberschusses mit elektrolytisch erzeugtem Titan(III) – konstante Stromstärke, 100%ige Stromausbaute — wird der Farbstoff wieder zur Leukobase reduziert; die gemessene Extinktion fällt plötzlich auf einen unteren Grenzwert ab. Durch elektronische Differentiation des Photostromes werden die zum Ausschalten des Elektrolysestromes notwendigen Steuerimpulse erzeugt. Das Verfahren wird durch die üblichen Begleiter des Titan in seinen Erzen, wie Eisen, Magnesium, Mangan und Chrom (< 1%) nicht gestört. Es erfordert nur wenig menschliche Arbeitskraft. Der Zeitaufwand für eine vollständige Bestimmung einschließlich Probenaufschluß beträgt etwa 40 min. Er kann bei Serienanalysen stark vermindert werden. Für die

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1884—1886 (1956). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] Malmstadt, H. V., u. Ch. B. Roberts: Analyt. Chemistry **28**, 1408 (1956); vgl. diese Z. **156**, 362 (1957).

[3] Malmstadt, H. V., u. Ch. B. Roberts: Analyt. Chemistry **28**, 1412 (1956); vgl. diese Z. **156**, 381 (1957).

Bestimmungen werden mittlere Fehler von 0,1% angegeben. — *Arbeitsweise.* Das zu analysierende Material wird in geeigneter Weise aufgeschlossen: Titanmetall mit 7,5 ml konz. Schwefelsäure, 25 ml Wasser und 10 ml 48%iger Fluoborsäure je Gramm Probe, Titandioxyd durch Erhitzen mit 10 g Ammoniumsulfat und 25 ml konzentrierter Schwefelsäure je Gramm Probe, Rutil und Ilmenit durch Schmelzen mit 30 g Kaliumhydrogensulfat und 2 g Natriumtetraborat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$). Von den mit 1 m Schwefelsäure auf 100 ml verdünnten Proben werden aliquote Anteile (10 ml) in einen mit feinen Cadmiumspänen beschickten Reduktor von etwa 27 cm Länge und 2 cm Durchmesser gegeben und nach 2—3 min durch Nachspülen mit 2 m Schwefelsäure in das Titriergefäß (180 ml) übergeführt, das zuvor mit 50 ml Eisen(III)-chloridlösung von genau bekannter Stärke (0,6 — 1,25 g Fe/500 ml) beschickt wird. Die Eisenlösung muß so viel Titan(IV) enthalten, daß nach Zufluß der Probenlösung insgesamt etwa 1 g Ti vorhanden ist, weil nur dann die Ausbeute der Elektrolyse 100% erreicht. Das Volumen soll zu Beginn der Titration etwa 500 ml betragen. Man kocht die Lösung 5 min lang, gibt nach Abkühlung auf etwa 78° C Indicatorlösung hinzu und titriert in der früher beschriebenen Weise. Bei Titanbestimmungen in Legierungen müssen Molybdän, Vanadium, Kupfer und Zinn vorher abgetrennt werden. H. Specker

Sauerstoffbestimmung in Titan, Zirkonium, Chrom, Vanadium und Stahl. In Fortsetzung früherer Arbeiten[1] verbessern M. Codell und G. Norwitz[2] das Verfahren der Sauerstoffbestimmung, das auf der Umsetzung mit Kohlenstoff und Brom und der anschließenden gravimetrischen Bestimmung des gebildeten CO_2 beruht. Die erforderliche Apparatur bleibt im wesentlichen unverändert. Durch sorgfältige Reinigung der benötigten Chemikalien, insbesondere des Broms, kann der Blindwert erheblich reduziert werden. In Titan und Titanlegierungen können nach der neuen Methode bis zu 3% Sauerstoff bestimmt werden. Auf Zirkonium, Vanadium und Stahl kann die Bestimmung ohne weiteres übertragen werden. Zur Sauerstoffbestimmung in Chrom muß die Bromierungszeit auf 2 Std verlängert werden (sonst 30 min). Nach den angeführten Beleganalysen liefert die Methode gute Ergebnisse mit einem max. Fehler von 0,01%. Wegen der Einzelheiten der Ausführung der Bestimmung und der Einzelheiten der Apparatur muß auf das Original verwiesen werden. H. Garschagen

Zur Bestimmung von Mikromengen Cadmium in Uran empfehlen R. H. Rodríguez-Pasqués und J. F. Possidoni-de-Albinati[3] das spektrophotometrische Dithizonverfahren. Auf Grund einer eingehenden Untersuchung wird festgestellt, daß die Konzentration der Dithizonlösung einen merklichen Einfluß auf die Resultate ausübt. Da außerdem die gefärbten Lösungen unbeständig sind, kann eine dauernd brauchbare Eichkurve nicht aufgestellt werden. Die Konzentration der Reagenslösung soll nicht kleiner als 0,004% sein. Die 150fache Menge Zink, sowie die 500fache Menge Thallium stören die Cd-Bestimmung nicht. Unter Berücksichtigung der außerdem untersuchten Einflüsse des Lichtes, der Urankonzentration und der Zeit auf die Farbe der Lösungen wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen, mit der 0,002 μg/ml erfaßt werden können. Die zu untersuchende Lösung wird mit Ammoniak auf p_H 9,5 eingestellt. Man gibt 5 ml konz. Ammoniak zu, verdünnt auf 100 ml und extrahiert mit 10—20 ml 0,02%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Lösung ihre grüne Farbe behält. Die vereinten organischen

[1] Codell, M., und G. Norwitz: Analyt. Chemistry **27**, 1083 (1955); vgl. diese Z. **150**, 464 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 2006 –2011 (1956). Pitman-Dunn Labs,, Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

[3] An. Asoc. quím. argent. **44**, 90—103 (1956).

Extrakte wäscht man mit 10 ml Wasser mehrmals aus. Die organische Dithizonlösung wird mit 10 ml 0.01 n Salzsäure andauernd geschüttelt. Cadmium bleibt in der wäßrigen Phase zusammen mit Zn, Pb, Tl und Spuren von Cu und Ni. Die wäßrige Phase wird mit Portionen von je 5 ml 0.002%iger Dithizonlösung geschüttelt, bis die Lösung grün bleibt. Die organischen Phasen werden verworfen. Das restliche Dithizon wird mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Zu der salzsauren Lösung gibt man 5 ml 10%ige Ammoncitratlösung und genau 5 ml 0.004%ige, frisch bereitete Dithizonlösung. Man fügt 5 ml 20%ige Natronlauge zu und schüttelt. Es bildet sich die rosa Farbe der Cd-Dithizonverbindung. Man filtriert die organische Lösung und bestimmt sofort ihre Extinktion bei 520 mμ gegen einen Blindversuch und gegen bekannte Cd-Werte, die die gleiche Operation durchgemacht haben. Die Farbkomplexe sind nicht stabil, deshalb muß schnell gearbeitet werden. Die Farbintensität folgt jedoch dem Lambert-Beerschen Gesetz, so daß nur ein Eichwert ermittelt werden muß. IRMGARD PFITZER

Zur spektrometrischen Bestimmung von Molybdän in Uran-Molybdän-Legierungen empfehlen A. BACON und G. W. C. MILNER[1] die Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung. Messungen in ungefähr 1,5 m Schwefelsäure und 0,18 m Wasserstoffperoxyd bei 360 –380 mμ liefern die besten Ergebnisse und ermöglichen eine Korrektur der durch Uranylionen verursachten Störungen. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe wird in 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht, nach Zugabe von 20 ml Wasser nochmals abgedampft und bei 23° C im Meßkolben zu 50 ml aufgefüllt. Der *Uran*gehalt der Probe wird nach einem früher beschriebenen Verfahren ermittelt[2]. — Für die *Molybdän*bestimmung versetzt man 5 ml der Auffüllung in einem 50 ml-Meßkolben mit 6 ml Schwefelsäure (1 : 1), etwa 30 ml Wasser, bringt die Lösung auf 23° C, fügt 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu und füllt zu 50 ml auf. Man photometriert in 1 cm-Küvetten bei 368 mμ und 0,5 mm Spaltweite im Differenzverfahren gegen eingestellte Molybdänlösungen. Bei der Berechnung ist ein Korrekturfaktor für Uran zu berücksichtigen, wobei 1% Uran 0,0023% Molybdän vortäuschen. — Molybdängehalte von mehr als 2,5% werden mit einem Fehler von weniger als 1% wiedergefunden; bei niedrigeren Gehalten wird die Genauigkeit durch Uran beeinträchtigt. H. GARSCHAGEN

Eisen, Stahl. *Flammenphotometrische Bestimmung von Kupfer.* J. A. DEAN und J. H. LADY[3] bestimmen flammenphotometrisch den Kupfergehalt in Eisenlegierungen, nachdem das Kupfer als Salicylaldoximkomplex mit Chloroform oder n-Amylacetat aus der wäßrigen Lösung ausgeschüttelt worden ist. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5 g Probenmaterial werden in 30 ml 3 n Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Wenn Kohlenstoff oder Wolfram enthalten ist, muß filtriert und der Rückstand mit 1%iger heißer Salzsäure ausgewaschen werden. Das Ganze wird mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wird soviel in einen 50 ml-Becher gefüllt, daß zwischen 15 und 150 μg Kupfer enthalten sind und 1 ml einer 1,77 m Ammoniumcitratlösung zur Maskierung des Eisens zugegeben. Durch tropfenweise Zugabe einer 8 m Ammoniumhydroxydlösung wird auf den p_H-Wert 3 eingestellt. Oberhalb p_H 2,5 verfärbt sich die Lösung grün durch den entstehenden Eisencitratkomplex. Die gesamte Lösung wird nacheinander viermal mit je 5 ml einer 1%igen Salicylaldoximlösung in Chloroform

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 573—579 (1956). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell (England).

[2] BACON, A., und G. W. C. MILNER: Atomic Energy Res. Establishment, Report C/R 1749 (1955), H. M. Stationery Office.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1887—1889 (1956). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

oder n-Amylacetat wenigstens eine Minute lang ausgeschüttelt. Der Extrakt wird mit dem gleichen Lösungsmittel auf 25 ml aufgefüllt und flammenphotometrisch untersucht. Die Verff. benutzen ein Beckman-DU-Flammenphotometer mit Multiplier. Als Heizgas dient ein Sauerstoff-Acetylengemisch (Acetylendruck: 5 lb/sq inch; Sauerstoffdruck 10 lb/sq inch), wobei zusätzlich zum Druck die Strömungsgeschwindigkeit gemessen wird. Gemessen wird die Intensität der Kupferlinie 324,7 mμ. Die Intensität des Untergrundes wird bei 325,0 mμ ermittelt und von der Linienintensität subtrahiert. Die Spaltbreite beträgt 0,030 mm. Die aufgestellte Eichkurve erstreckt sich über den Bereich von 1—6 μg/ml Kupfer. 0,5 μg/ml Kupfer können noch nachgewiesen werden. Die Extraktion mit Chloroform oder n-Amylacetat bringt durch die Gegenwart des organischen Lösungsmittels eine Verzehnfachung der Linienintensität im Vergleich zum Kupfernachweis aus einer wäßrigen Lösung. Die Verff. untersuchen weiterhin den Einfluß der Gasdrucke und finden, daß die Linienintensität mit abnehmendem Sauerstoff- und zunehmendem Acetylendruck ansteigt. Allerdings zeigt der Untergrund das gleiche Verhalten, so daß mittlere Drucke am zweckmäßigsten sind. F. Rosendahl

Die Bestimmung größerer Mengen Aluminium in Eisen und Stahl mit Hilfe der von H. H. Willard und N. K. Tang[1] sowie A. J. Boyle und D. F. Musser[2] entwickelten Bernsteinsäuremethode wird von R. I. Parker[3] verbessert. Die Fällung wird bei p_H 4,0—4,5 vorgenommen, wobei Eisen mit Kaliummetabisulfit und Hydrochinon reduziert und in Lösung gehalten wird. Titan wird zusammen mit Aluminium gefällt und muß berücksichtigt werden. Die Methode ist für kleine Mengen Aluminium sowie für fluorhaltige Proben ungeeignet. — *Arbeitsvorschrift.* Bei Eisenproben werden 2,0 g in 35 ml Salzsäure (1:1) unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd gelöst, zur Trockne gedampft, mit 10 ml konz. Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen, in der Siedehitze filtriert, mit 2%iger Schwefelsäure gewaschen und in einen 1 l Phillips-Becher übergespült. Von Stahlproben löst man 2,0 g in 35 ml Salzsäure (1:1) unter Zugabe von Bromwasser. Bei Schlacken wird 1,0 g der Probe in 20 ml konz. Salzsäure gelöst, zur Trockne gedampft, in 30 ml Salzsäure (1:1) und heißem Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und in einen 1 l Phillips-Becher übergespült. — Zu der auf 200 ml verdünnten Lösung fügt man in der Siedehitze 5 g Kaliummetabisulfit p. a., kocht 1—2 min, verdünnt mit Wasser auf 400 ml, gibt zur siedenden Lösung 5 g Bernsteinsäure, 4 g Harnstoff sowie 5 g Hydrochinon p. a., kocht weitere 1—2 min auf und fügt Natriumhydrogencarbonat zu, bis ein bleibender Niederschlag auftritt, den man mit 15%iger Salzsäure gerade auflöst. Nach Verdünnen auf 600 ml wird bis zum Auftreten des Niederschlages und darüber hinaus noch 45 min gekocht, ohne mehr als 100 ml zu verkochen, sofort filtriert und mit 2%iger Ammoniumnitratlösung ausgewaschen. Der Rückstand wird etwa 20 min geglüht und als Al_2O_3 gewogen. Bei Anwesenheit von Titan wird der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, der Titangehalt mittels Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd ermittelt und vom Glührückstand subtrahiert.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung kleiner Mengen Blei in Eisen und Stahl schließt S. Wakamatsu[4] die Probe mit Salpetersäure und Perchlorsäure auf; das

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 357 (1937); vgl. diese Z. **117**, 69 (1939).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 621 (1943).

[3] Metallurgia (Manchester) **55**, 103—106 (1957). County Technical College, Wednesbury (England).

[4] Jap. Analyst. **5**, 509—512 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Toto Steel Manuf. Co., Ltd.

Eisen wird mit Natriumsulfit und Kaliumcyanid in den Cyanoferrat(II)-komplex übergeführt, das Blei wird anschließend mit benzolischer Dithizonlösung extrahiert. Ein Teil des Extraktes wird für die spektrophotometrische Bestimmung des Bleis verwendet. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 20—25 min. H. GARSCHAGEN

H. GOTÔ und S. WATANABE[1] untersuchen den *Einfluß von Arsen auf die Bestimmung von Schwefel und Phosphor, sowie von Kupfer und Mangan in Eisen oder Stahl*. Die Prüfung erstreckt sich bei *Schwefel* auf die Verbrennungsmethode und auf das Verfahren der Entwicklung als Schwefelwasserstoff, wobei man sowohl die volumetrische Bestimmung mit Jod, als auch die gravimetrische Bestimmung als $BaSO_4$ nach Oxydation in Betracht gezogen hat. Die Ergebnisse zeigen, daß keine dieser Arbeitsweisen durch anwesendes Arsen gestört wird, doch sollte man aus gesundheitlichen Gründen den bei der Entwicklungsmethode mit entstehenden Arsenwasserstoff (es entweichen etwa $^2/_3$ des anwesenden Arsens) nach der H_2S-Absorption durch Behandeln mit Permanganatlösung entfernen. — Die Bestimmung von *Phosphor* erfolgt durch alkalimetrische Titration des Ammoniumphosphormolybdatniederschlags. Bei Anwesenheit von Arsen wird dieses mitbestimmt, wenn die Molybdatfällung wie üblich in der Wärme erfolgt. Das Arsen sollte deshalb vorher als Sulfid oder Bromid entfernt werden. Genauere Untersuchungen zeigen aber, daß man bei den normalerweise im Eisen und Stahl vorhandenen Arsenmengen ohne Trennung auskommt, wenn die Fällung von Phosphormolybdat bei niedriger Temperatur vorgenommen wird. Als zweckmäßiges Verfahren erweist sich die Fällung bei 30° C und 3 Std langes Stehen bei dieser Temperatur. — Zur *Bestimmung von Kupfer* dient die Fällung als Sulfid mit Thiosulfat oder mit Schwefelwasserstoff. Die Analysenergebnisse werden durch Arsen nicht gestört, da Arsenoxyd beim Verglühen zu CuO verdampft. — Dagegen zeigt es sich, daß in Gegenwart von Arsen die mit den Sulfiden mitgefällte Menge Eisenhydroxyd größer wird, man deshalb zur Trennung des Kupfers von Eisen eine doppelte Fällung vornehmen muß. — Die *Manganbestimmung* durch Oxydation mit Persulfat-Silbernitrat und Titration des gebildeten Permanganats nach den bekannten Methoden wird durch Arsen nicht beeinträchtigt.

H. GOTÔ und S. WATANABE[2] prüfen weiter den *Einfluß von Arsen auf die Bestimmung von Titan und Molybdän in Eisen und Stahl*. Die Untersuchung erstreckt sich bei *Titan* auf folgende Methoden: 1. Reduktion der schwefelsauren Lösung mit Zinkamalgam und Titration des entstandenen Titan(III) mit Eisen(III) und Rhodanid als Indicator. 2. Fällung von Titan mit $(NH_4)_2HPO_4$, Reduktion der Lösung des Niederschlages und Titration wie unter 1. 3. Abscheidung des Titans mit Thiosulfat. Der Niederschlag wird mit Flußsäure abgeraucht, mit Na_2CO_3 geschmolzen, Titan aus der erhaltenen Lösung wieder mit Thiosulfatlösung gefällt und nach dem Glühen als TiO_2 gewogen. Bei der Methode 1 findet man zu hohe Werte, und zwar bedingt die Anwesenheit von 0,15% Arsen Mehrwerte von etwa 0,03% an Titan. Arsen soll also vor der Ti-Bestimmung mit Brom aus der salzsauren Lösung entfernt werden. Bei den Arbeitsweisen 2 und 3 ergeben sich in Gegenwart von Arsen keine Schwierigkeiten. — *Molybdän*. Die Verff. prüfen die beiden folgenden Verfahren. 1. Die saure Lösung der Stahlprobe wird mit Natronlauge neutralisiert und dann in eine warme 6 n NaOH-Lösung eingegossen, die $(NH_4)_2HPO_4$ enthält. Nach dem Abkühlen füllt man in einem Meßkolben zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, raucht einen aliquoten Teil des Filtrats mit Schwefelsäure ab

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A., 8, 157—165, 223—229 (1956); Res. Inst. Iron, Steel and other Metals.

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, 8, 325—331 (1956).

und titriert die mit Zinkamalgam reduzierte Lösung des Molybdäns mit Permanganat. 2. Man fällt das Molybdän mit α-Benzoinoxim und Bromwasser, glüht und wägt als unreines MoO_3. Zur Bestimmung der Verunreinigung löst man das Oxyd in Ammoniakwasser, filtriert die ungelöst gebliebenen Verunreinigungen ab und wägt sie nach dem Glühen. Die Differenz der ersten und zweiten Wägung ergibt den Molybdängehalt. Man findet, daß in der Methode 1 die Werte in Anwesenheit von je 0,16% As um 0,025% Mo zu hoch ausfallen. Bei der Methode 2 hat das Arsen keinen störenden Einfluß. H. Kurtenacker

Eine neue Elektrolysenzelle zur Isolierung von Carbiden und nichtmetallischen Einschlüssen in Stahl wird von N. Backstrom, S. Heiskanen und U. Ilme[1] beschrieben. Die Zelle, welche eine Weiterentwicklung der Klinger-Koch-Apparatur darstellt und verhältnismäßig leicht aus zugänglichen und billigen Teilen zusammengestellt werden kann, hat sich im täglichen Serienbetrieb gut bewährt. Bezüglich Einzelheiten muß auf das mit 3 Abb. versehene Original verwiesen werden. H. Garschagen

Mit den Methoden der elektrochemischen Phasenanalyse und der Möglichkeit, aus Kohlenstoffstählen die Carbidphase abzutrennen, beschäftigen sich Ju. A. Kljačko und O. D. Larina[2]. Sie untersuchen bei der anodischen Lösung von reinem elektrolytischem Eisen, reinem isoliertem Eisencarbid und von einem Kohlenstoffstahl mit 0,65% Kohlenstoff die anodische Polarisation, den Einfluß von Stromstärke, Temperatur und Elektrolytlösung auf die Möglichkeit, die Phasen zu trennen und geben zahlreiche Versuchsergebnisse in Tabellenform an. Sie finden, daß bei kleinen Stromdichten bei den vier untersuchten Elektrolyten eine mehr oder weniger große chemische Polarisation auftritt. Bei großen Stromstärken wird die chemische Polarisation noch um die Konzentrationspolarisation vermehrt, und der Unterschied der Potentiale der zwei Phasen wird so klein, daß neben der metallischen Phase auch die Carbidphase gelöst wird. Unter Berücksichtigung der Wirkung von Potential und Temperatur auf die Beständigkeit des Carbids ist die Stromstärke bei der anodischen Lösung des Kohlenstoffstahls auf 0,02—0,03 A/cm² zu beschränken und die Temperatur bei 10—20° C zu halten. Von vier untersuchten Elektrolyten erwiesen sich zwei als brauchbar, nämlich die Lösung von 75 g Kaliumchlorid und 5 g Weinsäure in 1 l Wasser und die Lösung von 30 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 10 g NaCl und 5 g Seignettesalz in 1 l Wasser. W. Böhm

Über die Bestimmung geringer Mengen von Niob in Titan(IV)-chlorid berichten R. S. Tramm und K. S. Pevsner[3]. Die Rhodanidmethode, die 2 μg Nb/5 ml Äther erfaßt, wird durch größere Mengen Ti gestört. Da das aus Titan-Tantal-Niob-Konzentraten durch Chlorierung gewonnene Titan(IV)-chlorid Nb und Ti im Verhältnis bis 1 : 25000 aufweisen kann, muß die Hauptmenge $TiCl_4$ vorher durch Destillation oder mit Tannin abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* a) *Trennung durch Destillation*: $TiCl_4$ wird bei ungefähr 50 mm Druck auf dem Wasserbad abdestilliert (KP 60° C). Der Rückstand wird in Weinsäure gelöst, die Salzsäure und Wasserstoffperoxyd enthält. In dieser Lösung wird Nb colorimetrisch mit Rhodanid bestimmt. Verwendet man 1 g KSCN/15 ml, so soll der Ti-Gehalt nicht mehr als 0,1 mg betragen. Bei Erniedrigung der Rhodanidmenge auf 0,4—0,6 g können 0,6—1,2 mg Ti anwesend sein; b) *Trennung durch Fällung mit Tannin*: In 20 ml Salzsäure (1 : 1) bringt man 2 ml des zu untersuchenden $TiCl_4$ und erhitzt solange, bis die Lösung

[1] Metallurgia (Manchester) **55**, 101—102 (1957); Referat aus Jernkont. Ann. **140**, 812 (1956).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 1409—1415 (1956). Zentrales Forsch.-Inst. f. Schwarzmetallurgie.

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 1025—1027 (1956) [Russisch].

klar geworden ist. Es wird mit Wasser verdünnt und Sn^{2+} als Sammler zugesetzt. Dann wird mit 3 g metallischem Cadmium erwärmt, bis eine konstante, violette Farbe von Ti^{3+} entstanden ist. Nach Zusatz von 10 ml einer 10%igen Tanninlösung in Salzsäure (1 : 9) erhitzt man zum Sieden und läßt 1 Std stehen. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die Schmelze in 20 ml 15%iger Weinsäurelösung gelöst und auf 50 ml aufgefüllt. In der Lösung wird Nb mit 2—3 ml 20%iger KSCN-Lösung colorimetriert. Die Einwaage von 3,4 g (2 ml) ist bis zu einem Niobgehalt von 0,005% brauchbar; bei kleinerem Gehalt ist die Einwaage zu vergrößern und eine Umfällung mit Tannin vorzunehmen. — Die Kontrolle mit ^{95}Nb ergab, daß sich im Filtrat der Tanninfällung kein Nb befindet; im Niederschlag werden durchschnittlich 98,5% des Nb gefunden. — Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei beiden Varianten bei 0,001% Nb, die Empfindlichkeit kann durch Kombination der Methoden erhöht werden. W. Böhm

Zur komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung in Hochofenschlacke hat I. N. Basilevskaja früher[1] eine Arbeitsweise beschrieben, bei der das Calcium zunächst vom Magnesium abgetrennt wird. Jetzt[2] verwendet Verf. die bekannte Möglichkeit, in einem Teil der Probe die Summe Ca + Mg mit Eriochromschwarz T (Chromogenschwarz ET-00), in einem anderen Teil der Probe Ca allein mit Murexid als Indicator zu titrieren. Man löst dazu 0,5 g Hochofenschlacke in 20 ml Salzsäure (D 1,19) und trennt die Kieselsäure wie üblich ab. Zum Filtrat gibt man 3—4 ml Salpetersäure (D 1,40) und fällt Fe in Gegenwart von Ammoniumpersulfat mit Ammoniak, filtriert es zusammen mit Al und Mn ab, sammelt Filtrat und Waschwässer in einen 500 ml-Maßkolben und füllt auf. Die Titrationen erfolgen in je 100 ml der Lösung auf bekannte Art. W. Böhm

Zur Schnellbestimmung von Eisen in der Schlacke von Stahlschmelzen, besonders in Thomasschlacke beschreibt H.-J. Kopineck[3] eine Röntgenfluorescenz-Analysenanlage, die als Einzweckgerät unter Mitbenutzung einer handelsüblichen Röntgen- und Strahlenmeßanlage entwickelt worden ist. Mit dieser Analysenanlage läßt sich beim Einsatz im Thomasstahlwerk in betriebssicherer Weise der Eisengehalt mit ± 2% Genauigkeit angeben. Die dazu benötigte Zeit vom Beginn der Probenahme bis zur Analysendurchsage beträgt höchstens 4 min. Bezüglich Einzelheiten muß auf die mit 14 Abb. versehene Originalarbeit verwiesen werden.

H. Garschagen

Die komplexometrische Thoriumbestimmung in Glühstrümpfen und in Gläsern gelingt nach Untersuchungen von M. Malát, J. Pelikan, V. Suk[4] mit *Brenzcatechinviolett als Indicator*[5] mit einer Genauigkeit von 1%. — *1. Glühstrümpfe.* 0,5 g der Probe werden in 0,5 ml konz. Salpetersäure und 100 ml Wasser durch 10 min langes Kochen gelöst, nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Wasser verdünnt und ein aliquoter Teil zur Titration verwendet. — *2. Gläser.* 0,2—0,3 g der Probe werden in 2,5 ml Perchlorsäure (konz.) und 10—20 ml Wasser durch Erhitzen (nicht bis zum Sieden!) unter Rühren gelöst. Man bringt mit Ammoniak auf p_H 3—3,5, versetzt mit 5—8 Tropfen der 0,1%igen wäßrigen Brenzcatechinviolettlösung und titriert die rotviolette Lösung mit 0,1 m Äthylendiamintetraacetatlösung auf Gelbfärbung. K. Brodersen

[1] Zavodskaja Laborat. **20**, 549 (1954) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 166—167 (1956) [Russisch]. Metallurg. Kombinat, Magnitogorsk.

[3] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 753—760 (1956).

[4] Chemist-Analyst **45**, 61—62 (1956). Univ. Prag (Tschechoslowakei).

[5] Suk, V., M. Malát und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 533 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 679 (1954); vgl. diese Z. **145**, 215 (1955).

Für die Natriumbestimmung im Natronkalkglas beschreiben K. K. Kolobova und V. A. Geresimova[1] ein colorimetrisches Verfahren unter Verwendung der Technik der zerstörungsfreien Analyse (ohne Entnahme einer Einwaage). Das Natrium wird mit Zink-Uranylacetat (im Beisein von Alkohol) gefällt und mit $K_4Fe(CN)_6$ colorimetriert. — *Ausführung.* Man bringt 2 Tropfen Flußsäure auf das Glas (Paraffingrübchen), rührt 5 min, wäscht einige Male mit Wasser nach und dampft die vereinigten Lösungen nach Zusatz von je 1 Tropfen Schwefelsäure (1 : 3) zweimal bis zum Klarwerden und schließlich zur Trockne ein. Nach Lösen des Rückstandes in wenig Wasser setzt man 5—6 ml Alkohol und 5—6 ml Zinkuranylreagens hinzu, filtriert nach 1 Std (Blauband), dekantiert wiederholt mit Alkohol und dann mit Äther-Alkoholgemisch ($2^1/_2$: 1) bis zum Verschwinden der Uranylreaktion mit $K_4Fe(CN)_6$. Man trocknet das Filter samt Niederschlag 10 bis 15 min bei 60 –70° C, löst den Niederschlag in 2%iger heißer Essigsäure, filtriert (Weißband) und füllt zur Marke (100 ml) auf. 1 ml dieser Lösung wird mit je 2 Tropfen 80%iger Essigsäure und 20%iger wäßriger $K_4Fe(CN)_6$-Lösung versetzt und nach 5 min wird die rotbraune Färbung colorimetriert. Der relative Bestimmungsfehler bleibt in den Grenzen 0,2—1,5%. A. v. Wilpert

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von Kalium (und Natrium) in Gläsern auf Grund der Radioaktivität wird von V. L. Indenbom, C. A. Karčmar, L. F. Jurkov und B. M. Gluchovskoi[2] beschrieben. Man mißt die Radioaktivität der Gläser, die auf einem Gehalt von 0,011% ^{40}K im natürlichen Kalium beruht; ^{40}K sendet β-Strahlen von 1,3 MeV aus und hat eine Halbwertszeit von 1,3 Milliarden Jahren, was die Konstanz der Kaliumzusammensetzung sichert. Das Glas wird rings um die Kathode des Zählers verteilt und die Strahlung gemessen (die Verff. verwenden eine Standardeinrichtung des Typs B mit einem Zähler des Typs AS-2). Die an Eichproben ermittelte Empfindlichkeit des verwendeten Zählers beträgt 20 –30 Impulse/min für jedes Prozent K_2O. Die Analysenfehler sind nicht größer als 0,10 –0,15%. — Kombiniert man diese Methode mit der Methode des doppelten Fadens[3], die es erlaubt, den Ausdehnungskoeffizienten des Glases mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die einer Änderung des Basengehaltes um 0,03% entspricht, so kann man aus der Abweichung des Ausdehnungskoeffizienten bei bekanntem K_2O-Gehalt auf den Na_2O-Gehalt schließen. Die gesamte Bestimmung erfordert rund 1 Std. W. Böhm

4. Analyse von biologischem Material

Über die spektrographische Analyse von menschlichem Blut berichten R. C. Wyckoff und F. R. Hunter[4]. Sie beschäftigen sich zunächst sehr eingehend mit der Gefahr von Verunreinigungen, die während des Analysenganges eingeschleppt werden können, und behandeln im einzelnen die umfangreichen Vorsichtsmaßnahmen zu ihrer Vermeidung. So glauben sie, ihre Analysenergebnisse schließlich frei von allen Verunreinigungen gewonnen zu haben. Danach ergeben sich folgende Bestandteile des menschlichen Blutes: Im Plasma Na, K, Ca, Cu, Cr, P, Fe, Ag (?), in den Erythrocyten Na, K, Ca, Cu, Cr, P, Fe, Ag, Si, Ni, Mg, Zn, Mn, Sn, Cd, (Ba, Pb, B

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 794—795 (1956) [Russisch]. Fabrik für Kunst(Zier-)glas, Leningrad.

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 1293 (1956) [Russisch].

[3] Indenbom, V. L.: Steklo i keramika (Glas und Keramik) **4**, 9 (1955) [Russisch].

[4] Arch. Biochem. Biophysics **63**, 454—460 (1956). U.S. Naval Forces, APO 757 u. Univ. of Illinois Medical School, Chicago, Illinois (USA).

zweifelhaft), und in den Erythrocytenhüllen Ca(?), Cu, P, Fe, Ag (?) und Si. Es handelt sich durchweg nur um qualitative Bestimmungen, die in ihrer physiologischen Bedeutung diskutiert werden. J. VAN CALKER

Zur Bestimmung von Trichloräthylen und seinen Stoffwechselprodukten Trichloressigsäure und Trichloräthanol im Urin verbessern T. A. SETO und M. O. SCHULTZE[1] bekannte Verfahren, die sich auf die Reaktion von K. FUJIWARA[2] mit Pyridin in alkalischer Lösung (Rotfärbung) gründen. — *Bestimmung von Trichloräthylen* (Modifizierte Methode von R. TRUHAUT[3]). Man gibt zu 1 ml der zu prüfenden Lösung in Toluol (die z. B. durch Extrahieren des Urins erhalten wird) 5 ml Pyridin und 0,35 ml 1%iger äthanolischer KOH-Lösung, verdünnt nach 5 min mit 1 ml Wasser, läßt 10 min bei Raumtemperatur stehen, versetzt zur Beseitigung einer Trübung mit 3 ml 95%igem Äthanol und mißt innerhalb 5 min bei 545 mμ. Die Eichkurve (mit redestilliertem Trichloräthylen gewonnen) ist im Bereich 0,07—0,5 μg eine Gerade. $CHCl_3$, CCl_4, Trichloräthanol, Trichloressigsäure, Urochloralsäure oder Chloralhydrat stören nicht. — *Bestimmung von Trichloressigsäure* (Modifizierte Methode von S. F. POWELL[4]). Zu 1 ml Urin (der wenn nötig mit Wasser verdünnt wird) gibt man in einem Probierrohr (25×150 mm) 1 ml Toluol, 5 ml 3,3 m Kalilauge und 10 ml Pyridin, erhitzt ohne umzuschütteln 40 min am Rückflußkühler (luftgekühltes Glasrohr von 8 mm innerem ⌀) auf 64—65°C. Hierauf stellt man für 3 bis 5 min in ein Eisbad, klärt durch Zugabe von 1 ml Wasser und mißt innerhalb 30 min bei 530 mμ. Die Eichkurve ist im Bereich 0—0,6 μ Mol eine Gerade. Störungen durch Chloroform und Trichloräthylen können beseitigt werden, indem man diese Stoffe im Luftstrom aus dem Urin verflüchtigt. Trichloräthanol und Urochloralsäure beeinflussen die Bestimmung nicht, Chloralhydrat stört. — *Bestimmung der Gesamtmenge an Trichlorverbindungen.* Man versetzt 1 ml des (wenn nötig mit Wasser verdünnten) Urins in einem Probierrohr (25×150 mm) mit 1 ml Chromsäurelösung (1 g Chromtrioxyd + 10 ml Wasser + 10 ml konz. Salpetersäure), verstöpselt und inkubiert 20 Std bei 37°C. Hierauf kühlt man im Eisbad, fügt unter Kühlung 5 ml 6,25 m Kalilauge, nach 5 min weiterer Kühlung 10 ml Pyridin zu, erhitzt ohne Schütteln 50 min auf 64—65°C unter Rückfluß, kühlt 5 min im Eisbad, verdünnt 5 ml der Pyridinphase mit 1 ml Wasser und mißt innerhalb 20 min bei 530 mμ. Die Bestimmung gibt die Summe von Trichloräthanol, Urochloralsäure, Trichloressigsäure und Chloralhydrat. Trichloräthylen und $CHCl_3$ können vor der Bestimmung im Luftstrom verflüchtigt werden. Verfahren zum Nachweis von Chloral sind in der Originalarbeit angegeben. K. MACHNER

Ein Nachweis von Carbamylphosphat (CAP), das in biologischen Systemen als Carbamyldonator verwendet werden kann, läßt sich nach W. A. BOGGUST und W. R. FEARON[5] mit Hilfe der früher[6] für den Cyanatnachweis vorgeschlagenen Benzidin-Kupferreaktion führen. — *Ausführung.* Setzt man 2 ml verdünnte CAP-Lösung einem Reagens zu, bestehend aus 5 Tr. 5%iger alkoholischer Benzidinlösung und 2 Tr. 5%iger Kupferacetatlösung in 5 ml Wasser, so entsteht ein allmählich sich absetzender, bräunlichrosa gefärbter Niederschlag, der in üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Nachweisgrenze beträgt 0,5 mg CAP-Lithiumsalz/5 ml. Bei anderen Lithiumsalzen, wie Phosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Carbaminat, tritt keine Reaktion ein. Cyanat ergibt eine dunkle

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1625–1629 (1956). Univ. St. Paul 1, Minn. (USA).
[2] S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33 (1914).
[3] Ann. pharmac. franç. **9**, 175 (1951); vgl. diese Z. **136**, 304 (1952).
[4] Brit. J. ind. Med. **2**, 142 (1945).
[5] Biochemic. J. **64**, 45 P (1956). Trinity College, Dublin (Rep. Irland).
[6] FEARON, W. R.: J. biol. Chemistry **70**, 785 (1926).

sepiabraune Färbung und ist dadurch von CAP leicht zu unterscheiden. Mit Cyanid, Bromid, Jodid, Rhodanid und Thiosulfat erscheinen dunkelblaue Färbungen, die jedoch extrahierbar sind. Der Nachweis gelingt auch auf Papierchromatogrammen unter Verwendung einer 0,5%igen Benzidin-Lösung in Chloroform (0,25%ig an Kupferoleat). CAP kann man ferner nachweisen, indem man mit Hydrazin(I), Phenylhydrazin(II) und Cyclohexylamin(III) umsetzt und die entstehenden Carbamide bzw. Semicarbazide mit Hilfe der Diacetylmonoximreaktion nach W. R. Fearon[1] erkennt. Die Semicarbazide von (I) und (II) färben sich dabei im Gegensatz zu (III) ohne Zusatz eines Oxydationsmittels. Die Carbamidfärbung von (III) ist andererseits im Gegensatz zu (I) und (II) chloroformlöslich. K. Gassner

Zwei Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von δ-Aminolävulinsäure (ALS) gibt L. Shuster[2] an. Die optimalen Bedingungen beider Methoden werden ermittelt und 22 Verbindungen, teils ähnlicher Konstitution, daraufhin untersucht, inwieweit sie ähnliche Reaktionen zeigen. Da δ-Aminolävulinsäure ein Zwischenprodukt bei der Porphyrinbiosynthese ist und vielleicht auch beim Glycinstoffwechsel beteiligt ist, finden sich unter den getesteten Substanzen solche, die im biologischen Material vorkommen. Die eine Methode beruht auf der Kondensation mit Äthylacetoacetat in Natronlauge und Färbung des Produktes mit Ehrlichs Reagens. Die andere ist ähnlich der Jafféschen Kreatininreaktion, mit dem Unterschied, daß die Farbe durch Salzsäure vertieft wird. — *Ausführung. Äthylacetoacetatmethode.* Zu 1,0 ml Probe, die 0,1—0,5 μM ALS enthält, gibt man 1,0 ml 10%ige wäßrige Lösung von Äthylacetoacetat (unter Erwärmen bereitet, 2 Tage bei Raumtemperatur haltbar), 0,5 ml 10n Natronlauge, mischt, erhitzt 2 min im siedenden Wasserbad, kühlt, fügt 0,5 ml Wasser zu und zur Neutralisierung 1,0 ml 5n Salzsäure. Nun werden 1,0 ml Ehrlichs Reagens (2%ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 5n Salzsäure; 3 Wochen bei Raumtemperatur haltbar) zugesetzt und zur Verstärkung der rosa Farbe noch 5,0 ml 95%iger Alkohol. Nach Mischen läßt man 10 min stehen und mißt gegen einen Blindwert bei 550 mμ. Bei jeder Bestimmung läßt man eine Standardlösung von 0,1—0,2 μM ALS mitlaufen. Ist Porphobilinogen anwesend, zieht man vom gefundenen Wert denjenigen ab, den man mit der gleichen Methode ohne Zusatz von Äthylacetoacetat erhält. Auch Glucosamin und N-Acetylglucosamin können stören, da sie die gleiche Farbreaktion geben, aber nur zu 10 bzw. 5%. Bei ihrer Gegenwart benutzt man die nächste Methode. — *Pikratmethode.* 1,0 ml Probe, die 0,1—0,5 μM ALS enthält, versetzt man mit 0,1 ml gesättigter Pikrinsäurelösung oder mit 0,3 ml 0,02 m Pikrinsäure, fügt 0,2 ml 10n Natronlauge hinzu, dann 1,0 ml 5n Salzsäure und bringt mit Wasser auf 5,0 ml, nachdem bei jedem Zusatz gemischt wurde. Man mißt schnell bei 450 mμ gegen einen Blindwert. Da Aceton und ähnliche Ketone die Reaktion auch geben, ist sie bei Anwesenheit von mehr als 100 μg Aceton nicht anwendbar. Beide Methoden sprechen noch auf 0,05 μM an und können sich gegebenenfalls wechselseitig ergänzen.

E. Müller, Würzburg

Quantitative Papierelektrophorese von Serumproteinen. Aus vergleichenden Untersuchungen zur quantitativen Serumanalyse durch Papierelektrophorese und nach dem Tiselius-Verfahren schließen M. Wurm und F. H. Epstein[3], daß sich die unterschiedlichen Ergebnisse erklären und beseitigen lassen, wenn der Logarithmus der Konzentration der optischen Dichte proportional und das Beersche Gesetz also als nicht gültig gesetzt wird. Zur Elektrophorese werden Whatman 3MM Papierstreifen (etwa 3,7 × 60 cm) in Veronalpufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,05)

[1] Biochemic. J. **33**, 902 (1939).

[2] Biochemic. J. **64**, 101—106 (1956). National Inst. f. Medical Res., London.

[3] Clin. Chemistry **2**, 303—319 (1956). Sidney Hillman Health Center, New York.

18 Std mit 3 V/cm entsprechend etwa 0,25 mA/cm Papierbreite elektrolysiert. 5—15 μl Serum werden strichförmig auf den frei horizontal ausgespannten Streifen so aufgebracht, daß die γ-Globuline an der Startlinie verbleiben. Im Halter (Apparatur der Standard Scient. Supply Corp., New York) wird der Streifen nach der Elektrolyse horizontal 5 min bei 90° C getrocknet, vom Halter abgenommen noch 5 min bei 140° C.

Bei Färbung mit Amidoschwarz 10B oder mit Bromphenolblau werden gleiche Ergebnisse erhalten, wenn bei Verwendung des letzteren mit einer 0,05%igen Bromphenolblaulösung in 5%iger, mit Quecksilber(II)-chlorid gesättigter Lösung gefärbt (5 min) und dreimal je 5 min in 2%iger Essigsäure, anschließend 3 min in 2%iger Essigsäure mit 0,5% Natriumacetat gewaschen wird. Horizontal wird bei 140° C getrocknet bis die Zonen dunkelblau sind. Gemessen wird die Durchlässigkeit, aus der dann planimetrisch die quantitative Bestimmung resultiert. Reihenversuche ergeben unter diesen Bedingungen überzeugend die Proportionalität des Flächenintegrals zum Logarithmus der Konzentration und Übereinstimmung mit Ergebnissen nach dem Tiselius-Verfahren in der gleichen Pufferlösung (p_H 8,6, aber Ionenstärke 0,1) an Serumproben, die zuvor 24 Std dialysiert sind. Bei Auswertung solcher Messungen spielt allerdings eine wesentliche Rolle, auf welche „Grundlinie" bezogen wird.

Die Grenzen der Leistungsfähigkeit beider Methoden und ihre für den Vergleich wesentlichen Kriterien sind eingehend diskutiert. K. Cruse

Über elektrophoretische Auswertung von Serumproteinen bei bösartiger Krankheit berichten R. S. Snell und W. Gross[1]. Das Blut von 24 Patienten mit bösartigen Geschwülsten und das von 21 Gesunden gleicher Altersklassen wird untersucht. Elektrophoretisch lassen sich zwischen beiden Gruppen bei den Eiweißfraktionen keine bedeutsamen Unterschiede nachweisen. Das stimmt mit anderen Befunden nicht ganz überein, was wohl daher kommt, daß nur Patienten ohne Fieber untersucht wurden. E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung der Proteinmenge im Blutserum und im Harn durch Trübungsmessung entwickelt Ju. A. Keček[2] einen stabilen Trübungsstandard. Er wird in Form eines „Becherchens" hergestellt: ein Röhrchen von 13—15 mm lichter Weite wird senkrecht in eine kolloidale Lösung von weißem Celluloid in Aceton von der Konsistenz eines flüssigen Leimes eingebracht. Nach einiger Zeit wird das Röhrchen herausgenommen und senkrecht auf reinem Papier getrocknet. Nach 2—3 min bildet sich auf der Oberfläche des Röhrchens eine gleichmäßige trübe Schicht, die sich von den Rohrwänden nicht ablöst; dann wird am Röhrchen ein Boden aus hellblauem Papier angebracht; man kann hierbei die Farbtönung des trüben Gläschens genau den trüben Proteinlösungen im Nephelometer angleichen und klebt den Boden erst nach Erreichung derselben Farbtönung an. Das Eichen des Standardgläschens kann mit einer trüben Aufschwemmung von AgCl erfolgen: 1 ml Salpetersäure (1:5) und 1 ml Äthylalkohol werden mit 4 ml 0,1 n NaCl-Lösung und 0,5 ml 0,002 n $AgNO_3$-Lösung vermischt und 10 min im Wasserbad bei 40° C gehalten. Bei richtiger Ausführung gibt diese Lösung dieselbe Opalescenz wie eine trübe Lösung aus Blutserum mit 8% Protein (Wiederholungen weisen Reproduzierbarkeit auf). Man kann das Eichmuster auch mit einem Blutserum eichen, in welchem man die Proteinmenge refraktometrisch oder nach Kjeldahl bestimmt; durch Messen der Schichtdicke der trüben Blutserumlösung und Umrechnung der Proteinprozente kommt man auf gleiche Werte (Proteinprozent) für das Eichmuster. — Zur Proteinbestimmung im *Blutserum* verdünnt man das Serum 5mal

[1] Nature (London) **178**, 1238 (1956). Kings College, London W. C. 2 (England).
[2] Laborat. Delo **1956**, H. 5, 15—17 [Russisch]. Mediz. Inst., Erewan.

mit physiologischer Kochsalzlösung; 0,1 ml der Verdünnung vermischt man mit 5 ml einer *sauren* halbgesättigten Lösung von Ammoniumsulfat (2,5 ml gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und 2,5 ml 0,2 n Salzsäurelösung). Man stellt Proben her, die nach 3—5 min vermischt werden, dann nephelometriert man sie mit dem Eichmuster als Standard und erhält die Schichtdicke des *Gesamtproteins* (Albumine + Globuline). Zur Bestimmung der *Globuline* allein wird das Serum auf das 5fache Volumen mit physiologischer Lösung verdünnt, man koaguliert jedoch mit 5 ml *neutraler* halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung (2,5 ml gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und 2,5 ml dest. Wasser). Die erhaltene Schichtdicke entspricht dem Gehalt an Globulinen. — Zur *Bestimmung der Proteinmenge im Harn* erzeugt man die Trübung durch Zusatz von Sulfosalicylsäure: 0,1 ml Harn wird mit 5 ml 3%iger Sulfosalicylsäure vermischt und nephelometriert. Bei diesem Wechsel der koagulierenden Lösung entspricht die Trübung des stabilen Trübungsbecherchens einem Gehalt an 0,5 g-% Protein. — Die Meßtechnik wird kurz skizziert und mit Rechenbeispielen (sie sind sehr einfach) belegt. A. v. Wilpert

Eine Methode zur Bestimmung aminoendständiger Aminosäuren in Proteinen teilen E. Waldschmidt-Leitz und R. Mindemann[1] mit. Die Methode beruht auf der Einwirkung von chymotrypsin- und carboxypeptidasefreier Aminopolypeptidase aus Pankreas auf die Proteine. Die abgespalteten Aminosäuren werden papierchromatographisch nachgewiesen. Gegenüber dem Verfahren nach Sanger besteht der Vorteil, mitunter auch die nächstfolgende Aminosäure nachweisen zu können. In einigen Fällen läßt sich aber nicht entscheiden, ob die zweite auftretende Aminosäure nicht die endständige einer anderen Peptidkette ist. Liegt ein aminoendständiger Prolin- oder Oxyprolinrest vor, versagt die Methode. — *Ausführung.* 10,0 ml mit Wasser (1 : 1) verdünnter Glycerinauszug aus getrocknetem Schweinepankreas (1 : 10) werden mit 1,0 ml einer Aufschlämmung von Tonerde C_γ (entspr. 35,28 mg Al_2O_3) bei p_H 4,8 (eingestellt mit 0,2 n Essigsäure) behandelt. Das Adsorbat wird in der Zentrifuge mit 5 ml 20%igem Glycerin gewaschen und mit 6,0 ml 0,04 n Ammoniak, das 17% Glycerin enthält, eluiert. Das Eluat stellt man wieder auf p_H 4,8 ein, adsorbiert an 0,5 ml Tonerde, wäscht mit 20%igem Glycerin und eluiert mit 3,0 ml 0,04 n Ammoniak. Dies Eluat enthält keine Spur Carboxypeptidase oder Proteinase mehr. In einem Gesamtvolumen von 3,0 ml werden 10 mg Substrat mit der Fermentlösung bei p_H 7,8 und 30° C im Durchschnitt 5—15 min inkubiert. Die Fermentwirkung wird durch kurzes Erhitzen auf 100° C unterbrochen. Mit 0,06 ml der Lösung ermittelt man durch eindimensionale Papierchromatographie mit Ninhydrin in üblicher Weise die abgespaltenen Aminosäuren.

E. Müller, Würzburg

Nachweis der Freisetzung von Hormonpeptiden durch Pepsin. R. Hausmann[2] berichtet über den papierchromatographischen und hochspannungs-ionophoretischen Nachweis der Freisetzung der Hormonpeptide aus Hypophysen-Hinterlappenprotein durch Pepsin und über deren Trennung in Handelspräparaten und in durch Fällung mit Ammoniumsulfat vorgereinigten Extrakten. Durch Chromatographie auf Schl. u. Sch.-Papierstreifen (8 cm breit, Nr. 2043 b), Auftragen von 0,1 ml Probe als 6 cm langem Querstrich und aufsteigende Entwicklung mit dem Gemisch Propionsäure-n-Butanol-Wasser (2 : 8 : 3) über 40 cm wird der zeitliche Verlauf der Freisetzung von Oxytocin durch Pepsin (und durch Essigsäure verschiedener Konzentration) bewiesen. Mittels Hochspannungsionophorese gelingt auch die Trennung von „Orasthin" und „Tonephin" (Präparate Hoechst), wenn auf 30×60 cm großen Bogen Schl. u. Sch. 2043 b in dem Gemisch Pyridin- 0,1 n Essig-

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **304**, 166—172 (1956). T. H. München.
[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 15–24 (1956). Univ. Mainz.

säure (p_H 6,5) 165 min mit 38 Milliamp. (entspr. 4000 V) elektrolysiert wird (Probe als 28 cm langen Strich auftragen). Die Untersuchungen werden bezüglich der biologischen Aktivität der Hormone diskutiert. K. Cruse

Über die Isolierung von Dinitrophenyl(DNP)-peptiden aus DNP-Polyvalylproteinen berichten A. Stracher, W. H. Konigsberg und R. R. Becker[1]. Das Prinzip beruht auf der bekannten Tatsache, daß Peptidketten, die Valin enthalten, gegen Säurehydrolyse infolge sterischer Behinderung sehr resistent sind. Die Polyvalylproteine werden durch Behandlung der Proteine mit N-Carboxy-D, L-valinanhydrid dargestellt, in bekannter Weise mit 1,2,4-Fluordinitrobenzol behandelt, mit 5,7 n Salzsäure bei 105° C in geschlossenem Rohr 16 Std hydrolysiert, die Polypeptide mit Äthylacetat extrahiert und an der Kieselsäuresäule mit wassergesättigtem Chloroform als mobiler Phase getrennt. Die Peptide enthalten etwa 9 Aminosäuren, darunter immer Lysin, wenn sie aus Chymotrypsin, Trypsin, Lysozym oder Rinderserumalbumin gewonnen worden sind. E. Müller, Würzburg

Zur papierelektrophoretischen Untersuchung von normalen und pathologisch veränderten Leberzellen auf lösliche Cytoplasma-Proteine hat G. Di Sabato[2] die Technik von G. Adjutantis[3] dadurch verbessert, daß die Leber zur Extraktion der Blutproteine mit Extraktionsmittel richtig durchströmt wird und daß an Stelle einer Dialyse eine Ultrafiltration unter 6—8 Atm. Stickstoffdruck erfolgt, während welcher eine Denaturierung der Proteine weniger zu befürchten ist. Die Chromatogramme zeigen charakteristische Unterschiede, die diagnostisch und biochemisch wertvoll sind. K. Cruse

Vielfachbestimmungen durch Elektrophorese mit der wandernden Grenzfläche. H. Corey und I. Oreskes[4] haben die Dauer elektrophoretischer Serumanalysen nach der Methode der wandernden Grenzfläche durch Entwicklung einer Elektrophoresezelle verringert, in der zwei Analysen gleichzeitig laufen, indem zwei U-Rohre aus Parallelbüretten gleichzeitig gefüllt und beide parallel geschaltet dann elektrolysiert werden können. Neuerdings haben I. Oreskes und H. Corey[5] auch noch angegeben, wie bei Verwendung zweier solcher Doppelzellen insgesamt 12 Analysen in 8 Std möglich sind: Zunächst wird eine Doppelzelle eingesetzt, gefüllt und die Lage der Grenzflächen aufgenommen, sie wird dann vorsichtig in ein Hilfsbad gleicher Temperatur (0° C) eingesetzt. Dann wird die zweite Doppelzelle im Meßbad gefüllt, die Lage dieser Grenzflächen bestimmt. Beide Zellen werden in Reihe geschaltet elektrolysiert (15 mA). Drei solcher 4fach-Analysen sind täglich durchführbar. Die Methode bietet den Vorteil, daß die Resultate deutlich geringere Streuungen aufweisen als bei vergleichenden Messungen in Einfachzellen.
K. Cruse

Zur quantitativen Bestimmung von Fibrinogen in Blutplasma durch Papierelektrophorese haben A. Hirsch und C. Cattaneo[6] folgende *Arbeitsvorschrift* ausgearbeitet: Es wird mit 4 cm breiten Streifen (Whatman Nr. 1) gearbeitet, die zur Stabilisierung des Fibrinogens 5 min mit 1%iger Natriumcitratlösung vorbehandelt und schwach getrocknet sind. Das überschüssige Citrat wird durch kurzes Eintauchen in Pufferlösung entfernt. Nach Sättigung mit Pufferlösung werden die

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **20**, 595—596 (1956). Columbia Univ. New York (USA).
[2] Experientia (Basel) **12**, 385—386 (1956). Univ. Mailand (Italien).
[3] Nature (London) **173**, 539 (1954); **174**, 1054 (1954); vgl. diese Z. **145**, 285 (1955).
[4] Science **120**, 675 (1954).
[5] Clin. Chemistry **2**, 369—373 (1956). Jew. Chronic Disease Hosp., Brooklyn, N.Y.
[6] Arch. Biochem. Biophysics **61**, 27—37 (1956). Ist. Sanatoriale, Univ. Rom.

Streifen schwach getrocknet horizontal aufgespannt. Als Pufferlösung mit optimaler Wirkung wird eine Lösung von 9,808 g Veronalnatrium und 6,474 g Natriumacetat in 80 ml 0,1 n Salzsäure und 1050 ml Wasser verwendet (p_H 8,65, Ionenstärke 0,09). Die Blutprobe soll mit konzentrierten Antikoagulantien versetzt und zweimal zentrifugiert sein, bevor 0,01 ml (maximal 0,015 ml) als Probe aufgebracht werden. Auch ist zu gut reproduzierbaren Ergebnissen erforderlich, daß unmittelbar nach Vorbereitung der Plasmaprobe elektrolysiert wird. Es wird mit 110 V entspr. 1 mA 12 Std elektrolysiert. Angefärbt wird nach W. Grassmann und K. Hannig mit Amidoschwarz 10B. Der transparente Streifen wird photometriert und planimetriert. Zur Herabsetzung des Planimetrierfehlers soll das Densitogramm mindestens 20 cm hohe Spitzen besitzen. Die Auswertung wird nach A. Wallner und R. Ulke[1] vorgenommen, die Prozentgehalte sind auf den refraktometrisch bestimmten Gesamtproteingehalt bezogen. Aus 360 Analysen wird eine Fehlergrenze von $\pm$ 0,5% des Fibrinogengehalts ermittelt. K. Cruse

Eine Methode zur Zuckerbestimmung in Blut und Cerebrospinalflüssigkeit mit Anthron teilt J. H. Roe[2] mit. Sie ist insofern eine Verbesserung früherer Verfahren, als das Anthronreagens durch Zusatz von Thioharnstoff als Antioxydans haltbarer gemacht wird und gleichzeitig auch die Bildung grüner Farbtöne neben den blauen unterdrückt wird. Bei Eiweißfällung im Blut mit Trichloressigsäure sind die Zuckerwerte am höchsten, am niedrigsten sind sie, wenn man das Eiweiß mit $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ + 0,3 n $Ba(OH)_2$ nach M. Somogyi[3] entfernt, da die phosphorylierten Zucker (meist wohl Hexosediphosphat) durch Barium ebenfalls gefällt werden. Bei Enteiweißen mit Wolframat liegen die Werte zwischen den beiden obigen; ein Überschuß Wolframat kann aber selbst mit Anthron reagieren. In Cerebrospinalflüssigkeit sind die Unterschiede gering. — *Ausführung. Blut*: Man enteiweißt mit 5%iger Trichloressigsäure, oder mit 10%iger $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$-Lösung + 0,66 n H_2SO_4 nach O. Folin und H. Wu[4], oder mit 5%iger $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$- + 0,3 n $Ba(OH)_2$-Lösung nach M. Somogyi[3]; die günstigste Verdünnung beträgt 1 : 10. In Colorimetergefäße pipettiert man 1 ml Filtrat. Ansätze mit 1 ml Standardglucoselösung (s. u.) und mit 1 ml Wasser als Blindwert laufen mit. Jede Lösung wird mit 10 ml Anthronreagens (s. u.) versetzt, gut gemischt und mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen, die ein etwa 10 cm langes und 5 mm weites Glasrohr tragen. Man beläßt 3—5 min in Leitungswasser, um auf gleiche Temperatur zu bringen, erhitzt 15 min in einem siedenden Wasserbad, kühlt wieder in Leitungswasser auf Raumtemperatur und photometriert 20—30 min nach Entfernung aus dem Wasserbad bei 620 mμ. Sämtliche Vorgänge sollen unter möglichst wenig Lichtzutritt stattfinden. — Berechnung: EU/ES $\times$ 0,1 $\times$ Blutverdünnung $\times$ 100 = mg Glucose/100 ml, wobei EU = Extinktion des Unbekannten; ES = Extinktion des Standards; 0,1 = mg Glucose in 1 ml Standardlösung ist. — *Cerebrospinalflüssigkeit*: Man verdünnt 1 + 9 mit Wasser oder 5%iger Trichloressigsäure je nach Eiweißgehalt und behandelt 1 ml Lösung bzw. Filtrat wie unter Blut beschrieben. Die Filter müssen kohlenhydratfrei sein. — *Glucosestammlösung*: 100 mg sehr reine, bei 60—70° C im Vakuum getrocknete Glucose löst man in 100 ml gesättigter Benzoesäurelösung. *Standardglucoselösung*: 10 ml Stammlösung werden mit gesättigter Benzoesäurelösung auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 0,1 mg Glucose. *Anthronreagens*: 340 ml Wasser werden vorsichtig mit 660 ml analysenreiner konz. Schwefelsäure (D 1,84) versetzt. In 1 l dieser Schwefelsäure löst man

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **290**, 81 (1952).
[2] J. biol. Chemistry **212**, 335—343 (1955). George Washington Univ., Washington.
[3] J. biol. Chemistry **160**, 69 (1945).
[4] J. biol. Chemistry **38**, 81 (1919).

500 mg umkristallisiertes Anthron und 10 g Thioharnstoff höchster Reinheit. Ohne zu überhitzen erwärmt man unter gelegentlichem Schütteln auf 80—90° C, kühlt und hebt im Kühlschrank auf. Die Lösung ist 2 Wochen haltbar.

E. Müller, Würzburg

Die Haltbarkeit des Anthron-Reagenses und seine Anwendung zur Bestimmung von Heptulosen studierte L. P. Zill[1]. Die aus dem Handel beziehbaren Anthronsorten verhalten sich in bezug auf ihre Haltbarkeit in stark schwefelsaurer Lösung sehr unterschiedlich. Nach den Feststellungen des Verf. zeigt das kristalline Präparat der Firma Matheson Co, Inc., East Rutherford, N. J., immer gleiche Beschaffenheit. Auch dieses gibt, in Proben von 95%iger Schwefelsäure gelöst, nach kurzer Zeit starke Farbänderungen, die besonders durch die Anwesenheit von Nitratspuren verursacht werden. Am haltbarsten ist die nach J. H. Roe[2] bereitete Lösung von 0,05% Anthron in 66%iger Schwefelsäure, mit einem Zusatz von 1% Thioharnstoff. Die Lösung gibt im Gegensatz zu der Lösung in 95%iger Schwefelsäure auch bei höherer Temperatur nur einen geringen Absorptionswert. Zur Ermittelung der Eichkurven für die Bestimmung der Heptulosen verwendet man Lösungen von Sedoheptulosan oder Mannoheptulose, die 0—200 μg des Zuckers in 1 ml Lösung enthalten. Man mischt je 1 ml der Testlösungen mit 10 ml Anthronreagens, erhitzt die Mischung 20 min auf 100° C, kühlt und bestimmt die Extinktion bei 515 mμ. Die gefundenen Werte liegen auf einer Geraden (Diagramm im Original), die als Vergleichskurve für Lösungen unbekannter Zuckerkonzentration verwendbar ist.

K. Söllner

Einen papierchromatographischen Nachweis von Zuckern in Urin beschreiben A. A. White und W. C. Hess[3]. Man bringt 10 ml Urin auf die Spitze einer Säule aus 100 ml einer Mischung gleicher Teile Amberlite IR 120 (H^+) und Amberlite IRA 410 (Acetat), die in einem Glasrohr von 30 mm Durchmesser und 750 mm Länge untergebracht ist. Dann wäscht man mit einer Durchlaufsgeschwindigkeit von 0,9 ml/min mit 150 ml dest. Wasser nach und sammelt das Eluat in einer Flasche, die 2—3 ml Toluol enthält. Nun dampft man die Lösung im Vakuum bei höchstens 50° C zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 1 ml mit Benzoesäure gesättigtem Wasser auf, spült den Kolben mit kleinen Mengen heißem Methanol aus und verdampft dieses wieder bis zu einem Endvolumen von 1,0 ml. Das Austauscherharz muß nach jedem Arbeitsgang regeneriert werden (Angaben im Original). Man bringt dann 0,02 ml des entionisierten Harnkonzentrates auf einen etwa 45 × 50 cm-Streifen Whatman Nr. 1-Papier und entwickelt absteigend mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) oder n-Butanol-Pyridin-Benzol-Wasser (5 : 3 : 1 : 3). Die Chromatographierung kann auch zweidimensional durchgeführt werden, wobei man 0,04 ml des Harnkonzentrates aufträgt und die mobilen Phasen in der angegebenen Reihenfolge verwendet. Als Sprühreagentien eignen sich Anilincitrat-Reagens (ACR, siehe unten) für Aldosen und Orcin-Trichloressigsäurereagens nach R. Klevstrand und A. Nordal[4] für Ketosen. Verff. konnten im Urin gesunder Menschen folgende Zucker nachweisen: Lactose, Galaktose, Glucose, Arabinose, Xylose, Ribose, Glucuronolacton, Fructose, Xylulose, Fucose, Saccharose, Mannoheptulose und Sedoheptulose. — *ACR:* Man mischt gleiche Teile einer 2%igen äthanolischen Lösung von frisch destilliertem Anilin und 0,2 m wäßriger Citronensäurelösung. Nach dem Besprühen trocknet man das Papier an der Luft und erwärmt es einige Minuten auf 100° C.

K. Söllner

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1577—1580 (1956). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **212**, 335 (1955); vgl. das vorstehende Referat.

[3] Arch. Biochem. Biophysics **64**, 57—66 (1956). Georgetown Univ. Schools of Medic. a. Dentistry, Washington, D. C. (USA.).

[4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 1320 (1950).

Zur Bestimmung von Glucose (Gl) in Urin beschreibt J. P. Comer[1] die *Herstellung eines Testpapieres*, dessen Reaktionsweise darauf beruht, daß Gl in Gegenwart von Gl-oxydase unter Bildung von Wasserstoffperoxyd zu Gluconsäure oxydiert wird, während durch das H_2O_2 o-Tolidin bei der Einwirkung von Meerrettich-Peroxydase in einen blauen Farbstoff übergeführt wird. Zur Herstellung des Papieres taucht man analytisches Filtrierpapier in 450 ml 44%iges Äthanol, welches 1,9 g o-Tolidin, 54000 E Gl-Oxydase und 34000 P Z (Purpurogallin-Zahl) E Meerrettich-Peroxydase gelöst enthält, und trocknet es vorsichtig. Zur Ermittelung des Gl-gehaltes taucht man einen Streifen des Testpapieres in den Urin und vergleicht nach 1 min die entstandene Färbung mit einer Farbskala, die man unter Verwendung von Gl-Lösungen bekannten Gehaltes herstellt. Die Farbe des Testpapieres ist bei 0,0% Gl gelb, bei 0,10% Gl schwach grün, bei 0,25% Gl dunkelgrün, bei 0,50% Gl blaugrün und bei 2% Gl dunkelblau. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 96%. K. Söllner

Zur colorimetrischen Bestimmung von Diphenyl in biologischem Material beschreiben R. B. Bruce und J. W. Howard[2] ein Verfahren, bei dem das Diphenyl zu 4-Nitrobiphenyl nitriert, dann zum Amin reduziert, diazotiert und schließlich mit N-(1-Naphthyl)äthylendiamin zu einem purpurfarbenen Farbstoff gekuppelt wird. — *Für die Eichkurve* wird eine Reihe von 0,5—4 ml einer Standardlösung von Diphenyl in Chloroform (1 ml = 20 μg Diphenyl) mit je 0,5 ml Eisessig versetzt und das Chloroform auf 1—2 ml bei 50° C im Luftstrom eingeengt. Man setzt 0,5 ml konz. Salpetersäure zu, läßt 1 Std im Wasserbad bei 70° C stehen und verdünnt dann mit 5 ml Eiswasser. Die Nitroverbindung wird mit 2 ml Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformschicht im Wasserbad bei 50—60° C bis zur Verdampfung des Lösungsmittels im schwachen Luftstrom erhitzt. Man nimmt den Rückstand mit 1 ml 95%igem Äthanol und 2 ml 5 n Salzsäure auf, fügt 0,2 g Zinkstaub zu, stellt nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers für 15 min ins siedende Wasserbad, filtriert, spült mit Wasser nach und füllt das Filtrat auf 40 ml auf. Hierauf setzt man 1 ml 25%iger Natriumnitritlösung zu, läßt 10 min stehen, versetzt mit 1 ml 2,5%iger Ammoniumsulfamatlösung und nach weiterem 10 min langem Stehen mit 2 ml 1%iger N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung. Jetzt füllt man auf 50 ml auf, läßt 1 Std stehen und mißt schließlich die Absorption bei 570 mμ gegen eine Blindprobe, bei der 2 ml reines Chloroform der gleichen Behandlung unterworfen werden. — *Zur Aufarbeitung von Blut* werden 5 ml Oxalatblut 2—3 min mit 10 ml Chloroform geschüttelt und durch chloroformfeuchte Glaswolle filtriert. Die Chloroformschicht wird 2—3 min mit 10 ml 5 n Natronlauge geschüttelt, 2 mal mit je 10 ml Wasser gewaschen, dann 1 Std mit einem Gemisch aus 10 ml 6%iger Kaliumpermanganatlösung und 5 ml Eisessig geschüttelt. Anschließend wird 2 min mit 20 ml 5%iger Sodalösung geschüttelt und 2 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die Chloroformschicht wird wieder durch chloroformfeuchte Glaswolle filtriert, mit 0,5 ml Eisessig auf 1—2 ml eingeengt und dann entsprechend der Eichlösung behandelt. — *Zur Aufarbeitung von Harn* werden 5 ml 2—3 min mit 10 ml Chloroform geschüttelt. Die Chloroformschicht wird mit Wasser und anschließend mit 10 ml 5 n Natronlauge gewaschen. Die weitere Behandlung erfolgt wie bei der Blutanalyse. — *Zur Aufarbeitung von Fäces* werden 5 g mit wasserfreiem Natriumsulfat gemischt, bis die Probe trocken ist, dann wird sie im Soxhletapparat 3 Std mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird auf 100 ml aufgefüllt, eine geeignete Menge davon mit 5 n Natronlauge geschüttelt und entsprechend der Blut- und Harnanalyse bearbeitet. Eva Neuhaus

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1748—1750 (1956). Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1973—1975 (1956). Hazleton Labs., Falls Church, Va.

Eine Methode zur Papierchromatographie von Phosphorlipoiden geben L. Douste-Blazy, J. Polonovski und P. Valdiguié[1] an. Das eindimensionale Verfahren beruht darauf, daß mit 2 nicht mischbaren Lösungsmitteln gearbeitet wird, von denen das schwere, polare, absteigt und das leichte, apolare, aufsteigt. Die verwendeten Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 oder 4 (30 cm × 2 cm) tauchen in dem weiten Rohr *T* in das leichte Lösungsmittel (Abb. 1). Der Startfleck liegt im oberen Teil des Streifens bei *C*. Sobald das Lösungsmittel *C* erreicht hat, gießt man das schwere Lösungsmittel in das Gefäß *t*. Zur Berechnung des R_f-Wertes dient die Linie, an der sich die Lösungsmittelfronten treffen, das ist meist kurz über dem Startfleck. Von diesem Zeitpunkt an läuft das Chromatogramm noch 4—8 Std und die dann vorhandene untere Lösungsmittelfront ist die andere Bezugsgröße zur Berechnung des R_f-Wertes. Folgende Lösungsmittelgemische können mit gutem Erfolg angewendet werden. I. Methanol, Wasser-Petroläther oder Heptan (9,5 : 0,5 : 1), II. Methanol, Wasser-Petroläther, Chloroform (9,6 : 0,4 : 19 : 1), III. Methanol, Wasser, Aceton-Petroläther, Chloroform (9,8 : 0,2 : 10 : 70 : 2), IV. Essigsäure, Wasser-Petroläther, Chloroform (48 : 2 : 45 : 5), V. Essigsäure, Methanol, Wasser-Petroläther, Chloroform (10 : 10 : 1 : 21 : 4). Man läßt die Gemische zur gegenseitigen vollständigen Sättigung 24 Std in Berührung und trennt dann die Phasen. Zur Sichtbarmachung der Flecken dient vorwiegend Sudanschwarz B, das alle Lipoide färbt. Weiter finden Anwendung Phosphormolybdänsäure und Zinn(II)-chlorid für die Phosphorlipoide (Lecithine, Spingomyeline), Silicowolframsäure für die Steroide und Cholesterin, Ninhydrin für die Aminosäuren. Mit der Methode lassen sich Phosphorlipoide untereinander und von anderen Lipoiden trennen. Es werden Lecithine, Kephaline und Spingomyeline getrennt und identifiziert.

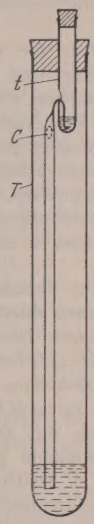

Abb. 1. Anordnung zur Papierchromatographie von Phosphorlipoiden nach Douste-Blazy u. Mitarb.

E. Müller, Würzburg

Über die Papierchromatographie von Gallensäuren berichten D. Kritchevsky und R. F. J. McCandless[2]. Sie benutzen Whatman-Papier Nr. 1, arbeiten mit dem absteigenden Verfahren und lassen die Front 25—30 cm laufen. Als Lösungssysteme dienen n-Propylalkohol/Ammoniak/Wasser (90 : 2 : 8) (I), n-Propylalkohol/Ammoniak/Monoäthanolamin/Wasser (89 : 2 : 1 : 8) (II) und dasselbe (90 : 1 : 3 : 6) (III). Bei 50 μg Gallensäure ergeben sich folgende R_f-Werte:

	I	II	III
Cholsäure	0,56	0,57	0,91
Glykocholsäure	0,44	0,61	0,81
Taurocholsäure	0,55	0,50	0,74
Desoxycholsäure	0,73	—	0,87
Hyodesoxycholsäure . . .	0,74	0,74	0,83
Lithocholsäure	0,83	0,87	—

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 19—25 (1956). Fac. Méd., Pharm., Toulouse (Frankr.)

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 385—386 (1956). Amer. Cyanamid Comp., Pearl River, N. Y. (USA).

Neben den bekannten Reagentien zum Sichtbarmachen empfehlen Verff. 10% Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid (Vol./Vol.). Vor dem Besprühen mit dieser Lösung werden die lufttrockenen Papiere 2—3 min bei 100° C getrocknet.

E. Müller, Würzburg

Über die elektrophoretische Aufteilung der Gallenkomponenten berichten P. Dessi und R. Pellegrini[1]. Galle von gesunden und kranken Menschen, von Kaninchen, Ochsen und Hund werden mit der Papierstreifenelektrophorese, mit dem Verfahren von Tiselius und mit der Apparatur von Grassmann und Hannig untersucht. Es werden bis zu 4 aber nicht einheitliche Komponenten, die meist den Gallenfarbstoffen angehören und im UV-Licht gelb, blau und rot fluorescieren, nachgewiesen. Die Befunde sind durch Diagramme und Abbildungen belegt. Bei Leberkrankheiten treten Veränderungen auf, die weiter auf ihre diagnostische Verwertbarkeit untersucht werden sollen. E. Müller, Würzburg

Ein Verfahren zur Trennung und Identifizierung von menschlichen Hämoglobinen durch Bildung von „isoelektrischen Linienspektren" beschreibt A. H. Tuttle[2]. Das Verfahren ist eine Modifikation der Elektrophorese-Methode von A. Kolin[3], bei der sich die Analysenlösung zwischen zwei Pufferlösungen von verschiedenen p_H-Werten in einem U-Rohr befindet. Bei der Abänderung von Tuttle[2] wird die nach K. Singer, A. I. Chernoff und L. Singer[4] dargestellte Hämoglobinlösung mit 20%iger Zuckerlösung auf eine Konzentration von 0,05—0,075% Hämoglobin gebracht. Als saure Pufferlösung dient ein Gemisch von 19 Teilen 0,03 m Diäthylbarbitursäurelösung (I) und 1 Teil 0,03 m Lösung von Diäthylbarbitursaurem Natrium (II), in dem 35 g Zucker je 100 ml gelöst werden. Die mehrbasische Pufferlösung besteht aus 3 Teilen I und 1 Teil II. Der aus Lucite hergestellte Apparat besteht aus: a) Einer kleinen Pufferzelle, innen $2 \times 2{,}5 \times 7{,}5$ cm, die am Boden 4 Plastikrohre (7 mm ⌀, 11 cm Länge) hat. Die Rohrenden sind mit einem Plastikstreifen als Stützbalken verbunden und mit Viscose-Dialysiermembranen überzogen. b) Einer großen Pufferzelle, innen $14 \times 9 \times 5$ cm, mit 2 Plastikstreifen am Innenrand zum Einhängen der kleinen Zelle. c) Einer milchig-weißen Lucite-Scheibe, die aufrecht in der großen Zelle stehen kann. Nach Einsetzen der kleinen Zelle wird die große Zelle bis 1 cm unterm Innenrand mit saurer Pufferlösung gefüllt, die weiße Platte hinter die Rohre gesetzt, dann werden die Rohre von oben bis zu einer vorher auf der Platte markierten unteren Linie mit saurer Pufferlösung gefüllt. Hierauf pipettiert man in jedes Rohr vorsichtig überschichtend 0,5—0,75 ml der Hämoglobinproben. Hierbei sollen sich Puffer und Probe möglichst wenig mischen. Schließlich wird die alkalische Pufferlösung vorsichtig in den Rohren über die Hämoglobinlösungen geschichtet. Die Anode kommt in die äußere Zelle unter die Pufferoberfläche und die Kathode in die innere Zelle. Nach 10 min wird ein Potential von 67 V angelegt. Nach 4—5 min beginnt dann die Trennung der Komponenten, die durch Erhöhung der Spannung auf 200 V schärfer wird (35 min). Hierbei konzentrierte sich A-Hämoglobin nahe dem sauren Puffer und die Linien für S- und C-Hämoglobin ordnen sich darüber entsprechend der Zunahme des isoelektrischen p_H-Wertes an. Bei geringen p_H-Unterschieden (z.B. A- und F-Hämoglobin) muß das Volumen der Analysenlösung verdoppelt werden, um den Abstand zwischen den Pufferlösungen zu vergrößern. Wenn der Gehalt an einer Komponente $< 10\%$ des Gesamt-Hämoglobins beträgt, muß die Konzentration in der Probe auf 0,1—0,15 g-% erhöht werden. Da die horizontale Linienanordnung bei

[1] Klin. Wschr. **1957**, 34—37. Univ. Bologna (Italien).
[2] J. Lab. clin. Med. **47**, 811—816 (1956). College Med., Univ. Memphis, Tenn.
[3] Proc. Nat. Acad. Sci. **41**, 101 (1955).
[4] Blood **6**, 413 (1951).

verschiedenen Proben gleich gewesen ist, sind individuelle Unterschiede nicht festgestellt worden. Hierzu wird die Anwendung von 2,5 ml Proben in Rohren von 23 mm innerer Durchmesser empfohlen. Die Identifizierung unbekannter Komponenten erfordert Mischung mit bekannten Komponenten (2 : 1). Isolierung der Komponenten ist möglich. Es können 4 Analysen gleichzeitig durchgeführt werden.
H. Carls

Papierelektrophorese von Porphyrinpigmenten. Nach T. Heikel[1] gelingt die Trennung der Porphyrine, wenn nach folgender *Vorschrift* gearbeitet wird: 4 × 34 cm große Streifen (Munktell 20/150) werden mit Barbiturat-Natriumchlorid-Pufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,05) getränkt. Die Substanzprobe wird in durch Testversuch bestimmter Menge in der Mitte des Streifens aufgegeben und möglichst im Dunkeln 1 Std mit 14 V/cm elektrolysiert. Im UV-Licht werden die Zonen gekennzeichnet, dann (noch naß) ausgeschnitten und unter Schütteln (30 min) mit 10 ml 1,5 n Salzsäure eluiert. Die durch ein 10 G 4-Glasfilter klar filtrierte Lösung wird fluorimetrisch bei 365 und 600 mμ analysiert. Uroporphyrin und Koproporphyrine lassen sich nach dieser Methode gut trennen, doch gelingt die Trennung der isomeren Koproporphyrine I und III nicht. Protoporphyrin wandert nicht. Die Elution der Zonen erfolgt am besten mit konz. Ammoniak, 80—90% werden dann wiedergewonnen.
K. Cruse

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Koproporphyrin (KP) im Urin haben H. A. Zondag und E. J. van Kampen[2] die Absorptionsspektren von KP-Lösungen eingehend untersucht. Die Extinktion ist sehr p_H-abhängig. In 0,1 n salzsaurer Lösung ist ein starkes Maximum bei 400,5 mμ vorhanden, das ungefähr dreimal so hoch ist wie das Maximum bei 393 mμ in 0,1 n NaOH-Lösung. Für die quantitative KP-Bestimmung eignet sich die Messung in der 0,1 n salzsauren Lösung bei 400,5 mμ am besten. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0—1,6 mg KP/l erfüllt. Die im Urin vorhandenen Chromogene beeinträchtigen die Bestimmung. Auf Grund von Messungen bei 3 Wellenlängen kann aber, wie S. L. Sveinsson, C. Rimington und V. Barnes[3] zuerst angegeben haben, die wahre Extinktion des Uroporphyrins in der unreinen Lösung berechnet werden. R. Askevold[4] verwendete die Wellenlängen 380, 401 und 430 mμ, die aber nach den Untersuchungen von Zondag und van Kampen[2] durch die Wellenlängen 380, 400,5 und 421 mμ zu ersetzen sind. Die korrigierte Extinktion E_m ergibt sich dann nach der Gleichung $E_m = [2\,D_{400,5} - (D_{380} + D_{421})]/1{,}843$, worin $D_{400,5}$ das abgelesene Maximum der Extinktion bei 400,5 mμ, D_{380} und D_{421} die gemessenen Extinktionen bei den Wellenlängen 380 und 421 mμ symmetrisch zum Maximum bedeuten. — *Bestimmung im Urin.* Man extrahiert 15 ml Urin (p_H 5,0—5,5) zweimal mit je 15ml einer Mischung von Äther-Eisessig (100 : 5), versetzt bei Emulsionsbildung mit 1 ml Äthanol, wäscht die vereinigten Ätherextrakte zuerst mit 10 ml 1%iger wäßriger Natriumacetatlösung, dann mit 10 ml Wasser und schüttelt anschließend dreimal mit je 2 ml 0,1 n Salzsäure aus. Das Volumen der salzsauren Lösung wird gemessen, dann werden die Extinktionen bei 380, 400,5 und 421 mμ abgelesen. — Verff. beschreiben auch eine Methode, um Koproporphyrin und das Koproporphyrin-Chromogen getrennt zu bestimmen.
H. Carls

Die Bestimmung von Pyrazinamid und Pyrazincarbonsäure in Blut und Urin nach oraler Verabreichung von Pyrazinamid wird von K. Kakemi, T. Uno und

[1] Scand. J. clin. Laborat. Invest. **7**, 347—348 (1955). Univ. Helsinki (Finnland).
[2] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 127—134 (1956). Diakonessenhuis, Groningen (Holland).
[3] Scand. J. Clin. Lab. Invest. **1**, 2 (1949).
[4] Scand. J. Clin. Lab. Invest. **3**, 318 (1951).

H. Sezaki[1] colorimetrisch durchgeführt. Sowohl Pyrazinamid als auch sein Abbauprodukt, die Pyrazincarbonsäure, reagieren mit Nitroprussidnatrium in natriumcarbonathaltiger Lösung unter Bildung einer hellrötlich-orange Farbverbindung, die ihr Absorptionsmaximum bei 494 bzw. 470 mμ hat. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgt säulenchromatographisch an einer mit Amberlite IRA-400 beschickten Austauschersäule. Dazu wird die Blutprobe mit Natriumcitrat behandelt, hämolysiert und mit Methanol enteiweißt. Pyrazinamid läuft durch die Säule und wird im Eluat bestimmt. Die vom Harz absorbierte Pyrazincarbonsäure, wird mit warmer NaCl-Lösung eluiert und in dieser Lösung bestimmt. — Es wurde festgestellt, daß der Pyrazinamidgehalt im Blut zu jeder Zeit viel höher ist, als der Gehalt an Pyrazincarbonsäure, die sich im Blut nur mit Mühe nachweisen ließ. Bei den Urinuntersuchungen wurden entgegengesetzte Ergebnisse erzielt. K. Machner

Eine Ultramikromethode zur Bestimmung von Desoxypentosenucleinsäure teilt K. Keck[2] mit. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von G. Ceriotti[3], die auf der von Z. Dische[4] gefundenen Farbreaktion von Indol mit Desoxypentosenucleinsäure (DNS) beruht. Störende Substanzen werden durch Extraktion mit Amylacetat statt mit Chloroform entfernt. — *Ausführung.* In 100 μl Röhrchen pipettiert man genau 20—25 μl Probelösung und ebensoviel einer Mischung aus 5 ml 2,5 n Salzsäure und 5 ml 0,06%iger wäßriger Indollösung, die jeden Tag frisch angesetzt werden muß. Die Ansätze werden 10 min im siedenden Wasserbad erhitzt, nach Abkühlen mit der gleichen Menge Amylacetat versetzt, durch Auf- und Abbewegen eines unten verdickten Glasstabes gut durchgemischt und nach Trennen der beiden Phasen mit einer kleinen Pipette von der organischen Phase befreit. Die Extraktion wird einmal wiederholt. In Mikroküvetten, die aus 1,5 mm starken Bohrungen in einer 5—8 mm dicken Lucite-Platte (Polymethylmethacrylat) bestehen und unten mit Deckgläschen verklebt sind, mißt man die Extinktion bei 490 mμ (berechnet auf 10 mm Schichtdicke). Zur Berechnung fertigt man eine Eichkurve mit DNS (aus Rattenleber) an, die bis 50 μg/ml linear ist. Trichloressigsäure (aus Extrakten oder von DNS-Hydrolyse) und Arabinose stören nicht. 0,1—1 μg DNS/20 μl lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 3% bestimmen.
E. Müller

Ionophorese von Nucleinsäure-Komponenten. A. B. Foster, A. S. Jones und S. B. H. Rizvi[5] haben hervorgehoben, daß sich die quantitative Ionophorese von Nucleinsäurekomponenten bei hohen Spannungen im „enclosed strip", also im Papierstreifen zwischen Glasplatten, zufriedenstellend ausführen läßt, wenn auf Whatman Papier Nr. 3 mit 0,2 m Acetat- oder Citrat-Pufferlösung (p_H 3,5) und bis zu 30 V/cm nach der Methode von A. B. Foster[6] gearbeitet wird. Die spektralphotometrische Untersuchung der den Glasplatten anhaftenden Flüssigkeitsschichten bei Ionophorese von Ribonucleinsäurehydrolysaten zeigt, daß keine Verluste auftreten. K. Cruse

[1] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 906—909 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Medical Faculty, Univ. Kyoto (Japan).
[2] Arch. Biochem. Biophysics **63**, 446—451 (1956). Univ. Madison, Wisc. (USA).
[3] J. biol. Chemistry **198**, 297 (1952); vgl. diese Z. **141**, 320 (1954).
[4] Biochem. Z. **204**, 431 (1929).
[5] Chem. and Ind. **1956**, 914—915. Univ. Birmingham (England).
[6] Chem. and Ind. **1952**, 1050.